



Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone

Nicolas Bailly

► To cite this version:

Nicolas Bailly. Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI071 . tel-00825651

HAL Id: tel-00825651

<https://theses.hal.science/tel-00825651>

Submitted on 24 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas BAILLY

Thèse dirigée par **Elisabeth DJURADO** et
codirigée par **Samuel GEORGES**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production (510)**

Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone

Thèse soutenue publiquement le **6 Décembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Christian GUIZARD

Directeur de recherche, CNRS Saint-Gobain Cavaillon, Président

M. Gilles CABOCHE

Professeur, ICB Dijon, Rapporteur

M. Philippe VERNOUX

Directeur de recherche, CNRS IRCELyon, Rapporteur

Mme Elisabeth DJURADO

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

M. Samuel GEORGES

Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Co-directeur de thèse

M. Jean-Paul VIRICELLE

Maître de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Examineur

M. Loïc ANTOINE

Ingénieur, ADEME Angers, Membre invité

M. Stéphane HODY

Ingénieur, Recherche et Innovation / CRIGEN / GDF SUEZ Saint-Denis
la Plaine, Membre invité





UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nicolas BAILLY

Thèse dirigée par **Elisabeth DJURADO** et
codirigée par **Samuel GEORGES**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique
Energétique Environnement Procédés Production (510)**

Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone

Thèse soutenue publiquement le **6 Décembre 2012**,
devant le jury composé de :

M. Christian GUIZARD

Directeur de recherche, CNRS Saint-Gobain Cavaillon, Président

M. Gilles CABOCHE

Professeur, ICB Dijon, Rapporteur

M. Philippe VERNOUX

Directeur de recherche, CNRS IRCELyon, Rapporteur

Mme Elisabeth DJURADO

Professeur, Grenoble INP, Directeur de thèse

M. Samuel GEORGES

Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Co-directeur de thèse

M. Jean-Paul VIRICELLE

Maître de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Examineur

M. Loïc ANTOINE

Ingénieur, ADEME Angers, Membre invité

M. Stéphane HODY

Ingénieur, Recherche et Innovation / CRIGEN / GDF SUEZ Saint-Denis
la Plaine, Membre invité



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces au sein de l'équipe Interface en Electrochimie des Solides. Je remercie le Directeur, Monsieur Ricardo Nogueira, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mes deux encadrants, Madame Elisabeth Djurado, Professeur à Grenoble INP, et Monsieur Samuel Georges, Maître de Conférences de l'Université Joseph Fourier, pour leur soutien, leur disponibilité, leur enthousiasme, les expériences qu'ils m'ont donné l'occasion de vivre et les connaissances transmises tout au long du projet.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Christian Guizard, pour avoir accepté de présider le jury de thèse, à Messieurs Gilles Caboché et Philippe Vernoux pour avoir accepté d'examiner ces travaux en qualité de rapporteurs et à Messieurs Jean-Paul Viricelle et Loïc Antoine pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également aux partenaires du projet MAC-SOFC. Je remercie l'ADEME et GDF SUEZ pour le soutien financier, et plus particulièrement Messieurs Loïc Antoine et Stéphane Hody. Je remercie le LPMG de l'école des Mines de Saint-Etienne et l'IRCELyon, Messieurs Jean-Paul Viricelle, Abdelkader Hadjar et Patrick Gélén, et Mesdemoiselles Kelly Girona et Mathilde Rieu pour leur précieuse collaboration.

Un grand merci à toute l'équipe IES, à Claude pour son aide inestimable, Christian, Laurent, Saïd, Elisabeth Siebert et Cécile pour leur sympathie et les précieux conseils. J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur Abdelkader Hammou pour avoir consacré du temps à la relecture du manuscrit. Je remercie Daniel, Leandro, Marie, Jaro, Shayenne, Murilo, Celso, Jérôme, Amélie, Lei, Jean, Nico, Sandra, Yann, Raphaël d'avoir contribué d'une façon ou d'une autre au bon déroulement de cette thèse et plus particulièrement Guillaume pour son soutien sans faille pendant ces trois années.

Je remercie vivement la plateforme M2E, César Steil, Michel Dessarts et Marc Hénault, trois personnes indispensables au bon déroulement de ce projet de thèse. Je tiens également à remercier les membres du CMTC, Frédéric Charlot, Rachel Martin et Stéphane Coindeau pour les observations MEB, les analyses DRX et les discussions fructueuses.

A mes parents, mon frère, ma famille et mes amis.

Table des matières

Glossaire	1
Introduction générale.....	9
Chapitre I. Etat de l’art et contexte de l’étude.....	17
I.1. Historique et technologie	19
I.2. Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC).....	21
I.2.1. Principe de fonctionnement d’une SOFC sous hydrogène.....	21
I.2.2. Les différents constituants d’une SOFC	25
<u>I.2.2.a. Anode</u>	25
<u>I.2.2.b. Electrolyte</u>	27
<u>I.2.2.c. Cathode</u>	38
<u>I.2.2.d. Interconnecteurs</u>	40
I.3. Les différentes géométries de SOFC.....	40
I.3.1. Géométrie tubulaire.....	40
I.3.2. Géométrie planaire.....	41
I.3.3. Géométrie monolithique	43
I.3.4. Géométrie monochambre	43
I.4. Fonctionnement d’une pile à combustible à électrolyte solide sous méthane.....	44
I.4.1. Agents de reformage	44
<u>I.4.1.a. Reformage externe</u>	46
<u>I.4.1.b. Reformage interne direct</u>	46
<u>I.4.1.c. Reformage interne indirect</u>	47
<u>I.4.1.d. Oxydation électrochimique directe</u>	48
I.4.2. Matériaux innovants.....	49
I.4.3. Architectures innovantes.....	52
Références bibliographiques	56

Chapitre II. Elaboration et caractérisation de couches minces d'électrolyte 8YSZ	67
Introduction	69
II.1. Elaboration et caractérisation microstructurale des couches minces	71
II.1.1. Techniques de dépôt de couches minces	71
II.1.1.a. Etude bibliographique	71
II.1.1.b. Atomisation électrostatique ou Electrostatic Spray Deposition (ESD)	74
II.1.1.c. Avantages et inconvénients du procédé ESD	80
II.1.2. Elaboration des couches minces par ESD à partir de solutions de précurseurs	80
II.1.2.a. Méthode expérimentale	80
II.1.2.b. Elaboration et caractérisation microstructurale et structurale	84
II.1.3. Elaboration des couches minces par ESD à partir de suspensions	91
II.1.3.a. Méthode expérimentale	92
II.1.3.b. Elaboration et caractérisation microstructurale	95
II.2. Caractérisation électrique des couches minces	102
II.2.1. Méthode originale d'étalonnage d'une micro-électrode de platine	102
II.2.1.a. Méthode expérimentale	103
II.2.1.b. Résultats et discussion	105
II.2.2. Propriétés électriques des couches minces	112
Conclusion	119
Références bibliographiques	120

Chapitre III. Elaboration et test d'une cellule intégrant un électrolyte préparé par ESD	127
Introduction	129
III.1. Elaboration d'un électrolyte dense et étanche	130
III.1.1. Effet de la température de frittage	130
<u>III.1.1.a. Caractérisation microstructurale</u>	130
<u>III.1.1.b. Caractérisation électrique</u>	131
III.1.2. Effet de la durée de frittage	132
<u>III.1.2.a. Caractérisation microstructurale et mesures d'étanchéité</u>	132
<u>III.1.2.b. Caractérisation électrique</u>	134
<u>III.1.2.c. Conséquences microstructurales du frittage de longue durée</u>	136
III.2. Elaboration de la cellule complète et tests électrochimiques	138
III.2.1. Elaboration de la cathode	138
<u>III.2.1.a. Méthode expérimentale</u>	138
<u>III.2.1.b. Elaboration en cellule symétrique et tests électriques</u>	140
III.2.2. Cellule complète intégrant l'électrolyte préparé par ESD	142
<u>III.2.2.a. Caractérisation microstructurale et conditions de tests de la cellule</u>	142
<u>III.2.2.b. Résultats et discussion</u>	144
Conclusion	147
Références bibliographiques	148

Chapitre IV. Mise au point, optimisation et durabilité sous méthane pur d'une cellule de SOFC intégrant une membrane anodique catalytique.....	149
Introduction	151
IV.1. Démarche expérimentale	153
IV.2. Elaboration, montage et optimisation des cellules	157
IV.2.1. Elaboration des cellules.....	157
IV.2.1.a. Anode NiO-8YSZ.....	157
IV.2.1.b. Electrolyte 8YSZ.....	158
IV.2.1.c. Cathode LSM-8YSZ + LSM	160
IV.2.1.d. Collecteurs de courant Cu / Au / Pt.....	165
IV.2.1.e. Catalyseur Ir-CGO	167
IV.2.1.f. Verres de scellement	174
IV.2.1.g. Tableau récapitulatif.....	175
IV.2.2. Montage des cellules dans le banc de mesures.....	176
IV.2.2.a. Adaptation de la cellule	176
IV.2.2.b. Montage dans le banc de mesures et conditions de tests.....	177
IV.2.3. Optimisation du montage et des conditions expérimentales	179
IV.2.3.a. Caractérisation électrochimique sous H ₂ et CH ₄	179
IV.2.3.b. Origine de la dégradation	184
(i) Effet des collecteurs sérigraphiés et du catalyseur.....	184
(ii) Effet du verre de scellement	186
IV.3. Influence de la nature du collecteur de courant anodique sur les performances de la cellule	188
IV.3.1. Conditions expérimentales	189
IV.3.2. Caractérisation électrochimique et performances des cellules.....	189
IV.4. Durabilité de la cellule sous méthane pur	191
IV.4.1. Conditions expérimentales	191
IV.4.2. Caractérisation électrochimique et performances de la cellule	191
IV.4.3. Analyses <i>post-mortem</i>	195
Conclusion	198

Références bibliographiques	200
--	------------

Conclusion générale.....	203
---------------------------------	------------

Glossaire

Notations

a_i	Activité chimique de l'espèce i / -
β	Angle de décentrage / rad
C	Capacité de l'échantillon / F
E	Champ électrique / $V.m^{-1}$
q	Charge de surface / C
σ	Conductivité électrique / $S.cm^{-1}$
σ_{ref}	Conductivité de l'échantillon de référence / $S.cm^{-1}$
$\sigma_{él}$	Conductivité de l'électrolyte / $S.cm^{-1}$
K_T	Constante d'équilibre / -
F	Constante de Faraday / $96485 C.mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits / $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$
I	Courant débité / A
Q	Débit de la solution / $mL.h^{-1}$
D_0	Débit molaire du combustible à l'entrée / $mol.s^{-1}$
ρ	Densité / $g.cm^{-3}$
i	Densité de courant / $A.cm^{-2}$
\varnothing	Diamètre de l'échantillon / mm
d	Diamètre des gouttes / m
d_g	Diamètre des grains / m
D	Diamètre moyen des gouttes pyrosol / cm
E_a	Energie d'activation / eV
$\Delta G_{H_2O}^0$	Variation d'enthalpie libre standard de formation de l'eau / $J.mol^{-1}$
e	Epaisseur de l'échantillon / mm
l, ℓ, ℓ'	Epaisseur de l'électrolyte / m
k	Facteur géométrique (ℓ/S) / m^{-1}
$E_{Cellule}^0$	Force électromotrice de la cellule élémentaire / V
F_e	Force électrostatique / N
f	Fréquence des ultrasons / Hz
h	Hauteur de la valve / mm
δ	Masse volumique de la solution pyrosol / $g.cm^{-3}$
n	Nombre d'électrons échangés

ε_0	Perméabilité du vide / $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
ε_R	Permittivité électrique du vide / F.m^{-1}
$E_{I=0}$	Potentiel à l'abandon de la cellule / V
E	Potentiel de cellule en fonctionnement / V
P_{prod}	Pression de produit / bar
P_{pulv}	Pression de pulvérisation / bar
P_{valve}	Pression de valve / bar
P_{tot}	Pression totale / bar
P_i	Pression partielle de l'espèce i / Pa
p^0	Pression standard / Pa
$P_{O_2}^{eq}$	Pression partielle de O_2 à l'équilibre / Pa
$P_{O_2}^{ref}$	Pression partielle de O_2 de référence / Pa
ω_0	Pulsation à la fréquence de relaxation / rad.s^{-1}
r	Rayon de contact film – électrode / m
U_f	Rendement en courant de la cellule en fonctionnement / %
R	Résistance ohmique globale / Ω
R_{contact}	Résistance de contact / Ω
R_{ref}	Résistance de l'échantillon de référence / Ω
$R_{\text{él}}$	Résistance de l'électrolyte / Ω
R_{cal}	Résistance d'étalonnage / Ω
R_{fils}	Résistance des fils / Ω
R_{pol}	Résistance de polarisation / Ω
R_s	Résistance série / Ω
ρ	Résistivité de l'échantillon / $\Omega.\text{cm}$
S	Surface active / cm^2
S, S^μ	Surface électriquement active / m^2
η_a	Surtension d'activation / V
η_c	Surtension de concentration / V
U_f	Taux d'utilisation du combustible / %
T	Température / K
T_b	Température d'ébullition / $^\circ\text{C}$
γ, γ_r	Tension superficielle / N.m^{-1}
t	Tension superficielle de la solution pyrosol / N.cm^{-1}

$\Delta_f G^0$	Variation d'enthalpie libre standard de la réaction de formation de l'eau / J.mol ⁻¹
$\Delta_f H^0$	Variation d'enthalpie standard de la réaction de formation de l'eau / kJ.mol ⁻¹
$\Delta_f S^0$	Variation d'entropie standard de la réaction de formation de l'eau / J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\Delta_r G$	Variation d'enthalpie libre / J.mol ⁻¹
$\Delta_r G^0$	Variation d'enthalpie libre standard / J.mol ⁻¹
$\Delta_r H^0$	Variation d'enthalpie standard / kJ.mol ⁻¹
$\Delta_r S^0$	Variation d'entropie standard / J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
η	Viscosité / Pa.s ⁻¹
v	Vitesse de déplacement de la valve / mm.s ⁻¹

Abbreviations

3D	3 Dimensions
8YSZ	8 mol.% Yttria Stabilized Zirconia / Zircon stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium
AA	Acétylacétone
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AFC	Alkaline Fuel Cell / Pile à combustible alcaline
ALD	Atomic Layer Deposition / Dépôt de couches minces atomiques
ASR	Area Specific Resistance / Résistance spécifique de surface
BC	Butyl Carbitol
BIMEVOX	Famille de conducteurs anioniques dérivés de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
CET	Coefficient d'expansion thermique
CGO	Cérine dopée à l'oxyde de gadolinium
CRIGEN	Centre de Recherche et Innovation Gaz et Energies Nouvelles
CVD	Chemical Vapor Deposition / Dépôt chimique en phase vapeur
D	Descente en température
DC	Direct Current / Courant continu
DEC	Découplage électro-catalytique
DRX	Diffraction des rayons X
EB-PVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition / Dépôt physique en phase gazeuse assisté par canon à électrons
ESD	Electrostatic Spray Deposition / Atomisation électrostatique
EtOH	Ethanol
EVD	Electrochemical Vapor Deposition
f.e.m.	Force électromotrice de la cellule
FIB	Focused Ion Beam / Sonde ionique focalisée
G	Grains
GDFSUEZ	Gaz de France - Suez
JG	Joints de grains
Ir-CGO	Cérine dopée à l'oxyde de gadolinium imprégnée à l'iridium
IRCELyon	Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
IT-SOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell / Pile à combustible fonctionnant à température intermédiaire

IEA	International Energy Agency / Agence internationale de l'énergie
LAMOX	Famille de conducteurs anioniques dérivés de $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
LEPMI	Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces
LPMG	Laboratoire des Procédés en Milieux Granulaires
LSC	Cobaltite de lanthane dopée au strontium
LSCF	Cobaltite de lanthane dopée au strontium et au fer
LSF	Ferrite de lanthane dopée au strontium
LSGM	Gallate de lanthane dopée au strontium et au magnésium
LSM	Manganite de lanthane dopée au strontium
LSM-8YSZ	Composite manganite de lanthane dopée au strontium - Zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium
M	Montée en température
M2E	Matériaux Electrochimiques pour l'Energie
MAC-SOFC	Membrane Anodique Catalytique-Solid Oxide Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell / Pile à combustible à sels fondus
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG	Microscope Electronique à Balayage – Field Emission Gun
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductor / Conducteur mixte ionique et électronique
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
Ni-CZO	$\text{Ni-Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$
Ni-YSZ	Cermet nickel-zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium
Ni-8YSZ	Cermet nickel-zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium
NiO-8YSZ	Composite oxyde de nickel-zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium
OCV	Open Circuit Voltage / Tension à l'abandon
OV	Ouverture de Valve
PAC	Pile à Combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell / Pile à combustible à acide phosphorique
PCFC	Protonic Ceramic Fuel Cell / Pile à combustible à conducteur protonique

PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell / Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
PVB	Polyvinylbutiral
PVD	Physical Vapor Deposition / Dépôt physique en phase vapeur
PVP	Polyvinylpyrrolidone
R//CPE	Resistor//Constant Phase Element
RF	Radio Frequency
RIP	Reformage Interne Progressif
S/C	Ratio Steam / Carbon / Rapport vapeur d'eau / carbone
ScSZ	Scandia Stabilized Zirconia / Zirconne stabilisée à l'oxyde de Scandium
SIC	Spectroscopie d'Impédance Complexe
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell / Pile à combustible à électrolyte solide
TPB	Triple Phase Boundary / Zone de points triples
VSC	Vacuum Slip Casting / Coulage en barbotine
W	Warburg
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia / Zirconne stabilisée à l'oxyde d'yttrium

Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie est aujourd'hui largement basée sur l'utilisation d'énergies fossiles responsable d'une augmentation de la concentration des gaz à effet de serre. Face à la crise potentielle que représente la disparition progressive des ressources pétrolières, cette dépendance contraint les principaux acteurs de l'économie à développer des énergies alternatives renouvelables et leur efficacité énergétique. En effet, les réserves d'énergies fossiles sont limitées et nous risquons leur épuisement dans un futur proche. L'estimation simple qui consiste à calculer le ratio R / P (réserves prouvées / consommation constatée) conduit à des chiffres préoccupants. Au rythme actuel de la consommation, ce chiffre s'élève à 46 années pour le pétrole, 63 années pour le gaz naturel et 119 années pour les minéraux solides [1]. Ces chiffres comportent cependant des incertitudes. D'une part, les progrès dans la recherche et l'exploitation des gisements ont tendance à augmenter le taux d'extraction et donc le volume et la durée des réserves prouvées. D'autre part, la croissance de la demande et de la consommation annuelle diminue la durée des réserves. La croissance de la demande énergétique mondiale est due à l'augmentation de la population mondiale, aux efforts menés par les pays en voie de développement pour combler leur décalage économique (Chine et Inde principalement) et au maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés. La prévision WEO (World Energy Outlook) de l'évolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique est très proche de la courbe IEA (International Energy Agency) (Fig. i.1).

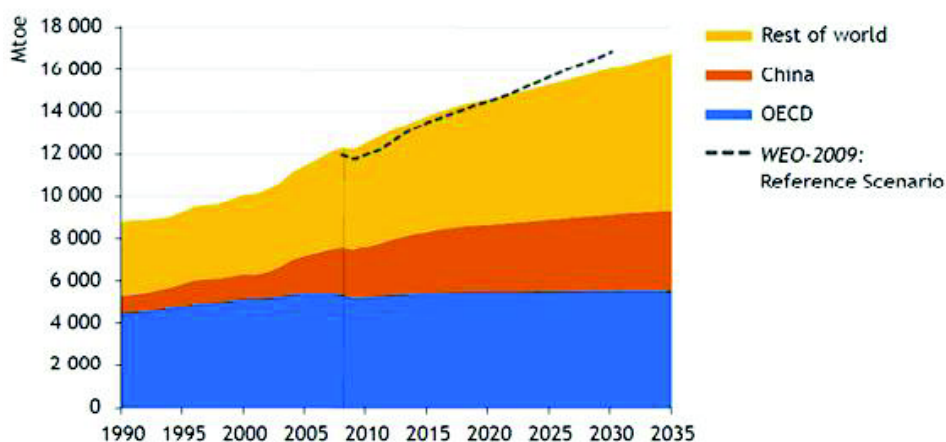


Figure i.1. Evolution de la consommation d'énergie primaire par zone géographique [2].

L'analyse de cette évolution indique clairement que seuls les pays de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economiques) ont une consommation relativement stabilisée.

D'après les estimations, la demande mondiale tend à doubler dans les années à venir. Cette demande grandissante contribue d'autant plus à l'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère (Fig. i.2).

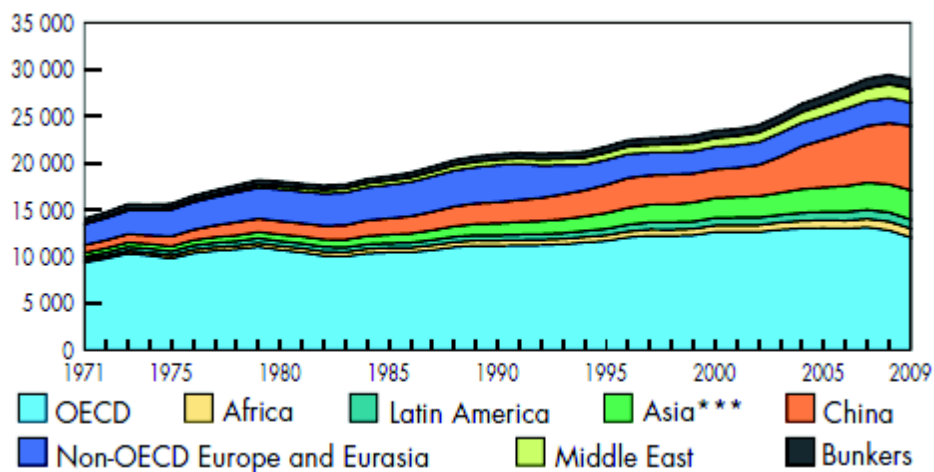


Figure i.2. Evolution des émissions de CO₂ (en tonnes) par zone économique [3].

L'augmentation de cette teneur et de l'effet de serre s'accompagne d'une élévation de la température moyenne à la surface de la planète. Les défis liés aux changements climatiques et à l'épuisement des réserves d'énergies fossiles, imposeront à moyen terme la fin de notre mode de vie actuel.

Au niveau national, les Français sont favorables aux énergies renouvelables. Par exemple, en 2011, 28 % des Français étaient favorables à l'utilisation de l'énergie solaire pour le chauffage domestique, 18 % l'étaient avec le bois et 18 % avec le gaz naturel. En 2012, face au réchauffement climatique, 69 % des Français pensent qu'il faut privilégier le développement d'énergies renouvelables non polluantes [4]. La France n'a pas le choix car son taux d'indépendance énergétique s'élève à 50 % et elle est beaucoup plus exposée sur son approvisionnement en hydrocarbures que ses voisins européens. La France importe 99 % de sa consommation en pétrole et 98 % de sa consommation en gaz [5].

Cependant, les difficultés d'adaptation du système sont un frein au développement des énergies alternatives. En 2011, autour de 20 % des Français se disaient non favorables à

l'implantation d'éoliennes en raison des nuisances sonores et visuelles engendrées. Les piles à combustible (PAC) ne présentent potentiellement pas ce genre d'inconvénient. L'implantation du système peut être réalisée de sorte à intégrer le dispositif dans son environnement aussi bien dans le cas des applications mobiles que stationnaires. Les problèmes liés à ce genre de dispositif concernent le combustible utilisé : l'hydrogène. La production d'hydrogène requiert des procédés causant des rejets de gaz à effet de serre (conversion d'hydrocarbures) ou des méthodes basées sur les énergies renouvelables plus ou moins matures (électrolyse de l'eau, thermolyse, réduction chimique, production biologique à partir d'algues,...) à l'échelle industrielle. De plus, la distribution de l'hydrogène peut, dans le cas de productions centralisées, être un véritable défi économique.

Dans ce contexte environnemental, sociétal et économique, une des solutions est l'alimentation des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) avec des hydrocarbures. Le dispositif convertit l'énergie chimique en électricité et en chaleur (cogénération) avec un rendement global de 90 % (rendement en électricité : 60 %, rendement en chaleur : 30 %). Une telle efficacité énergétique permet de limiter la consommation d'énergie primaire d'autant plus que la pile peut couvrir en partie, voire en totalité, les besoins en chaleur et en électricité d'un logement. Cette adéquation avec la consommation locale permet à cette technologie de disposer de bilans environnementaux et énergétiques favorables par rapport aux schémas actuels, et ce même en étant basé sur le réseau de gaz actuel alimenté en gaz naturel. Les évolutions de ce réseau de gaz vers des énergies moins carbonées ou renouvelables (biogaz, hydrogène, BtG,...) renforcent cet intérêt à moyen terme. Un autre atout de ces piles fonctionnant en cogénération est d'offrir aux gestionnaires de réseaux électriques des options d'optimisation : effacement et centrale électrique virtuelle.

L'alimentation directe des PAC avec les hydrocarbures implique toutefois des complications technologiques. Le combustible hydrocarboné doit être converti en hydrogène afin d'éviter la formation de carbone et l'empoisonnement du dispositif. De plus, l'ajout nécessaire d'additifs divers dans les systèmes anodiques entraîne un vieillissement des composants.

Deux stratégies sont désormais privilégiées afin de lever les verrous technologiques liés au reformage des hydrocarbures au sein du dispositif SOFC. La première consiste à trouver de nouveaux matériaux d'anode spécifiques plus performants et résistants aux hydrocarbures. La seconde stratégie consiste à développer de nouvelles architectures de cellules basées sur des matériaux connus et adaptées au reformage interne des hydrocarbures.

Ce projet de thèse, inscrit dans le cadre du programme MAC-SOFC (convention N°0874C0130) coordonné par le LEPMI et financé par l'ADEME, a pour but de développer une cellule de SOFC en suivant la seconde stratégie. La cellule sera élaborée à partir de matériaux étudiés depuis de nombreuses années et connus pour leurs performances dans les systèmes SOFC, notamment le matériau d'électrolyte, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. L'électrolyte fera l'objet d'une étude expérimentale complète. Son élaboration se fera à l'aide d'une technique originale de dépôt de couches minces dans le but d'obtenir de bonnes propriétés électriques au moins comparables à celles d'un échantillon massif de même composition. L'interprétation des mesures électriques est délicate mais la mise au point, au laboratoire, d'une méthode d'étalonnage de micro-électrode permettra une caractérisation électrique fiable.

Le consortium MAC-SOFC mis en place pour le développement de la cellule est constitué du LPMG de l'école des Mines de Saint-Etienne, de l'IRCELyon, du laboratoire CRIGEN de GDF SUEZ et du LEPMI. Le développement s'appuiera sur une architecture innovante, basée sur les concepts de reformage interne progressif et de découplage électro-catalytique, permettant un fonctionnement sous hydrocarbures. La flexibilité du dispositif en terme de combustible est un argument significatif dans le cadre de ce projet. La cellule de SOFC doit également présenter une durabilité satisfaisante et un taux d'utilisation du combustible raisonnable. L'utilisation de métaux non-nobles pour l'élaboration de cette cellule est également un argument de poids dans le cadre du développement d'un tel dispositif. La finalité de ce projet est la mise au point et les tests d'une cellule élémentaire de SOFC adoptant une configuration planaire alimentée en méthane pur sans agent de reformage. Elle devra présenter de bonnes performances ($P > 0,5 \text{ W.cm}^{-2}$) à la température intermédiaire de 800°C et un fonctionnement stable ($> 1000 \text{ h}$) sous méthane pur et sec sans dépôt de carbone et sans ajout de métaux nobles pour assurer le collectage du courant.

La première partie de ce manuscrit dresse l'état de l'art lié au contexte de cette étude.

La deuxième partie constitue une étude expérimentale complète de l'élaboration et de la caractérisation microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB) et électrique par spectroscopie d'impédance complexe (SIC) d'un film mince d'électrolyte élaboré par atomisation électrostatique (ESD).

La troisième partie est un complément de la partie précédente et présente l'intégration du film mince d'électrolyte dans une cellule complète de SOFC. Son adaptation dans un banc de mesures permettra d'évaluer ses performances sous hydrogène.

La quatrième et dernière partie de ce manuscrit constitue une étude, inscrite dans le cadre du programme MAC-SOFC, sur la mise au point d'une cellule de SOFC de configuration anode support, alimentée en méthane pur et sec sans dépôt de carbone. La démarche scientifique, l'élaboration et l'optimisation de chacun des éléments de la cellule, leur assemblage et les tests électrochimiques seront détaillés.

Pour finir, une conclusion résumera les points essentiels de ce travail de thèse et donnera quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Mémento sur l'énergie, http://www.cea.fr/le_cea/publications/autres_ouvrages, (2010).
- [2] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, (2010).
- [3] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics*, (2011).
- [4] Commissariat général au développement durable, N°139, *Le point sur : Les Français et l'énergie*, (Août 2012).
- [5] Site WEB du ministère de l'industrie, <http://www.industrie.gouv.fr/>, (2012).

Chapitre I

Etat de l'art et contexte de l'étude

I.1. Historique et technologie

Le principe de base de conversion de l'énergie chimique en électricité de la pile à combustible a été proposé en 1839 par Christian F. Schönbein lors de ses recherches sur la catalyse hétérogène de la réaction d'électrolyse de l'eau. La première pile à combustible a été mise en œuvre par William R. Grove en 1842. Le fonctionnement du dispositif complet, mettant en œuvre l'oxygène, l'hydrogène, des électrodes de platine et un électrolyte constitué d'une solution d'acide sulfurique (Fig. I.1), est publié en 1842 dans *The Philosophical Magazine* et *Journal of Science* [Grove 1842]. Ces travaux ont montré que plusieurs cellules élémentaires peuvent être connectées en série pour former une « pile à gaz » complète et maximiser la surface d'échange entre l'électrolyte, les électrodes et le gaz, mettant ainsi en évidence la notion de point triple qui fait encore l'objet de nombreuses recherches de nos jours.

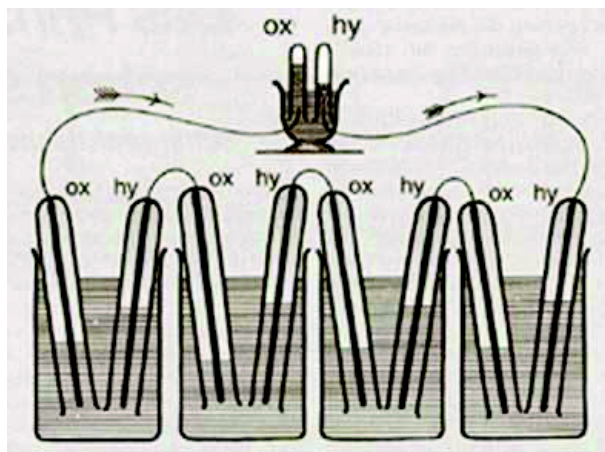


Figure I.1. Schéma de la pile à combustible mise au point par William R. Grove en 1842.

Nernst a contribué à la naissance des SOFC suite à ses recherches sur les oxydes métalliques et à la découverte, en 1899, de la conductivité ionique à haute température des oxydes solides et plus particulièrement de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium [Nernst 1899]. En 1935, Schottky suggère l'utilisation de ce matériau en tant qu'électrolyte solide. La première pile à combustible à électrolyte solide, fonctionnant à 1000°C et intégrant un électrolyte de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, est fabriquée en 1937 par Baur et Preis [Möbius 1997]. Cependant, les dégradations sévères induites par la température élevée de fonctionnement ont entravé la poursuite des recherches jusque dans les années 1960. La conquête spatiale et le besoin d'énergie pour mener à bien les missions ont relancé l'intérêt de la communauté

scientifique dans le développement des piles à combustible. En effet, à poids égal, les PAC produisent plus d'énergie que les batteries. Elles ont été utilisées en tant que générateurs électriques à bord des véhicules spatiaux Gemini en 1963 et Apollo en 1968 [Lachaize 2004]. Puis, le premier choc pétrolier de 1973 a considérablement accéléré les recherches dans le domaine des énergies renouvelables dans le but d'acquérir une indépendance sur le plan énergétique. Le regain d'intérêt dans le développement des SOFCs a quant à lui été considérablement influencé par les avancées technologiques dans le domaine des céramiques techniques. L'élaboration en couches minces des différents composants, réduisant la taille des dispositifs, ainsi que la découverte de nouveaux matériaux ont contribué à la diminution de la température de fonctionnement et à l'amélioration des performances des SOFCs. De nos jours, ce genre de dispositif trouve sa place dans de nombreuses applications stationnaires [Singhal 2000, Diethelm 2000, Godfrey 2001] et nomades [Zizelman 2000] et suscite un engouement considérable en recherche et développement. La filière hydrogène a bénéficié de nombreux financements pour le développement de piles adaptables aux véhicules afin de renouveler le parc automobile et les transports en commun. Les programmes de recherche visant à faire fonctionner les SOFCs avec des hydrocarbures ont aussi leur place. De plus, les problèmes environnementaux, économiques et politiques liés aux combustibles fossiles font de la recherche d'alternatives de production d'énergies plus propres et plus abordables un enjeu majeur. Dans le cas des SOFCs, les recherches actuelles visent à réduire le coût des dispositifs et à abaisser la température de fonctionnement, pour favoriser la durabilité du système, tout en maintenant une amélioration des performances.

Les dispositifs électrochimiques de conversion sont constitués de quatre éléments de base : l'électrolyte est inséré entre les deux électrodes, la cathode et l'anode. Les réactions électrochimiques libèrent les électrons canalisés par les interconnecteurs. A la cathode, l'oxygène est réduit pour former les ions oxyde. A l'anode, des protons et des électrons sont formés suite à l'oxydation du combustible. En fonction de la nature de l'électrolyte (conducteur ionique ou protonique), ces espèces chargées, ions oxyde ou protons, migrent à travers la membrane électrolytique dense.

Cette technologie est commune à plusieurs types de PAC qui se distinguent par la nature de l'électrolyte et par conséquent, par leur température de fonctionnement. Les PAC fonctionnant à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$) mettent en œuvre des électrolytes de type membrane polymère (Pile à membrane échangeuse de protons, PEMFC) ou matrice imprégnée d'acide phosphorique (Pile à acide phosphorique, PAFC) ou d'une solution

d'hydroxyde de potassium (Pile à électrolyte alcalin, AFC). Les PEMFC et AFC trouvent leur utilité dans des applications nomades ou mobiles de type transports ou dispositifs électroniques. Les PAFC, très avancées d'un point de vue développement et commercialisation, sont principalement utilisées en tant que générateurs dans des applications stationnaires. Les PAC à conducteur protonique (PCFC) contiennent un électrolyte à base de $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Y})\text{O}_{3-\delta}$ et fonctionnent à une température comprise entre 400 et 600°C. Les applications mettant en œuvre les PCFC sont de type stationnaire et véhicule lourd. Les PAC fonctionnant à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) présentent un électrolyte constitué de carbonates alcalins fondus (Na^+ , K^+ , Li^+) dans une matrice oxyde (MCFC) ou d'oxydes solides (SOFC). Celles-ci sont davantage utilisées pour des applications stationnaires comme les générateurs de puissance, les chaudières électrogènes et les unités auxiliaires.

I.2. Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC)

Les piles à combustible à électrolyte solide, dont la majorité des composants est constituée de céramiques, fonctionnent dans une gamme de températures de 700 à 1000°C. Une telle température est nécessaire pour atteindre une conductivité ionique suffisante au sein de l'électrolyte pour ainsi assurer le transport de charges. Les porteurs de charges sont les ions oxyde O^{2-} migrant à travers l'électrolyte de la cathode à l'anode. La température élevée confère certains avantages au système : un rendement électrique élevé, une faible sensibilité aux impuretés potentiellement présentes dans le combustible, la possibilité de recycler la chaleur générée (cogénération) pour faire fonctionner une turbine et ainsi augmenter le rendement global du dispositif, et enfin, une flexibilité vis-à-vis des combustibles permettant par exemple le reformage d'hydrocarbures. Cette température élevée présente également des inconvénients : l'augmentation du temps de mise en marche du dispositif et une complication de toute utilisation à cycles courts et répétitifs.

I.2.1. Principe de fonctionnement d'une SOFC sous hydrogène

Le principe de fonctionnement sous hydrogène d'une pile à combustible de type SOFC basé sur la conversion d'énergie chimique en électricité est schématisé dans la figure I.2.

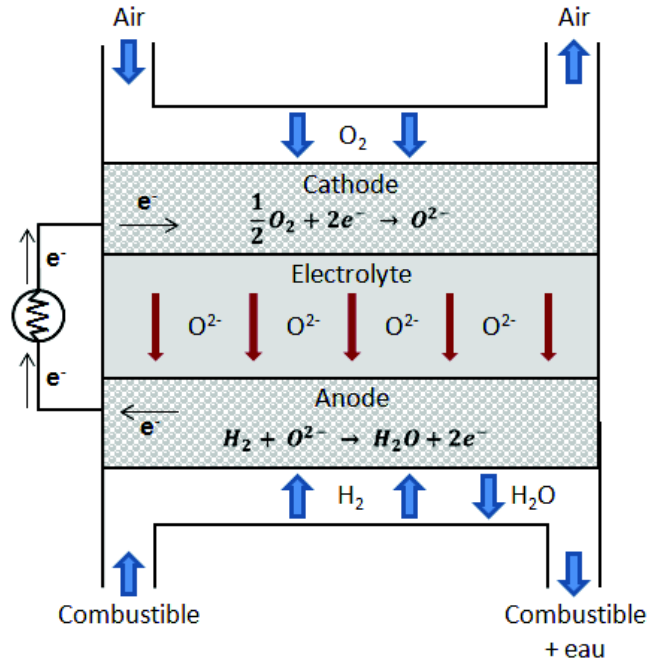


Figure I.2. Schéma représentatif du principe de fonctionnement d'un cœur de pile à combustible de type SOFC sous hydrogène.

La microstructure poreuse des électrodes permet l'acheminement des gaz jusqu'au niveau des interfaces. A la cathode, la réduction électrochimique de l'oxygène génère les ions oxyde selon l'équation I.1.



A l'interface anode / électrolyte, l'oxydation électrochimique du combustible produit de l'eau et des électrons selon l'équation I.2.



Les électrons libérés alimentent un circuit externe reliant les deux électrodes. Les deux demi-équations redox sont combinées pour donner la réaction de formation de l'eau (Eq. I.3) qui correspond à la réaction globale de fonctionnement de la pile.



A température et pression standards, la force électromotrice (f.e.m.) de la cellule élémentaire $E_{Cellule}^0$ est égale à la différence des potentiels standards associés aux réactions d'électrode. Dans ces conditions, la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de formation de l'eau (Eq. I.4) s'écrit :

$$\Delta G_{H_2O}^0 = -nFE_{Cellule}^0 \quad \text{Equation I. 4}$$

avec n le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday égale à 96485 C.mol^{-1} . Le potentiel réversible de Nernst (Eq. I.5, Eq I.6) correspond au potentiel de la cellule à l'abandon $E_{I=0}$, lorsque qu'aucun courant n'est débité, et est donné par l'expression :

$$E_{I=0} = -\frac{\Delta G_{H_2O}^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{Equation I. 5}$$

soit

$$E_{I=0} = E_{Cellule}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad \text{Equation I. 6}$$

avec $E_{Cellule}^0$ la f.e.m. standard de la cellule, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T la température de fonctionnement (en K), n le nombre d'électrons échangés ($n = 2$ dans le cas de l'hydrogène), P_{H_2O} et P_{H_2} les pressions partielles de vapeur d'eau et d'hydrogène à l'anode et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène à la cathode. Selon la température et la pression partielle des gaz, le potentiel de la cellule en circuit ouvert peut atteindre une valeur comprise entre 1 et 1,2 V.

En fonctionnement, la cellule produit du courant ; elle n'est plus à l'équilibre thermodynamique et son potentiel E (Eq. I.7) est diminué par les pertes ohmiques et les surtensions liées à la cinétique des réactions électrochimiques.

$$E = E_{I=0} - IR - \eta_a - |\eta_c| \quad \text{Equation I. 7}$$

Les pertes ohmiques IR (où I est le courant débité par la pile et R est la résistance ohmique globale avec $R = R_{él} + R_{fils} + R_{contact}$) sont les pertes dues à la résistance $R_{él}$ rencontrée par les ions oxyde lors de leur migration à travers l'électrolyte. Cette résistance $R_{él}$ (Eq. I.8) est fonction de la conductivité ionique de l'électrolyte $\sigma_{él}$ et du facteur géométrique $k = \frac{l}{S}$, et est

d'autant plus importante que l'électrolyte est épais et que la conductivité ionique est faible d'après la relation :

$$R_{\text{él}} = \frac{l}{S} \frac{1}{\sigma_{\text{él}}} \quad \text{Equation I.8}$$

où l est l'épaisseur de l'électrolyte et S la surface active. Le collectage du courant dépend de la qualité du contact établi entre les interconnecteurs et les électrodes. La résistance de contact R_{contact} induite contribue également à la chute ohmique IR . Les surtensions peuvent être de deux natures différentes :

- Les surtensions d'activation η_a sont principalement liées aux cinétiques des réactions électrochimiques et au transfert de charges au niveau des points triples. L'oxydation de l'hydrogène présente une cinétique plus importante que la réduction de l'oxygène, les surtensions d'activation sont donc majoritairement dues aux transferts de charges ayant lieu au sein de la cathode et prédominent à faible densité de courant.
- Les surtensions de concentration η_c sont liées à la diffusion des gaz et au transport de matière au sein des électrodes. A des densités de courant élevées, la faible vitesse de transport des réactifs ou des produits vers le site de la réaction est la principale cause de la chute de la tension. Dans le cas d'une cellule de configuration anode support, ces surtensions sont souvent liées à l'épaisseur du substrat anodique et aux problèmes d'acheminement du gaz combustible à travers la structure poreuse.

Le potentiel réversible théorique, calculé à partir de l'équation de Nernst, dépend de la température et des pressions partielles des espèces chimiques mises en jeu. En fonctionnement, il est diminué par trois sources d'irréversibilité : l'énergie d'activation des réactions, les chutes ohmiques et les surtensions liées à l'appauvrissement du milieu réactionnel. Toutes ces contributions négatives se distinguent sur la courbe caractéristique d'une cellule de SOFC en fonctionnement appelée courbe de polarisation et représentée dans la figure I.3.

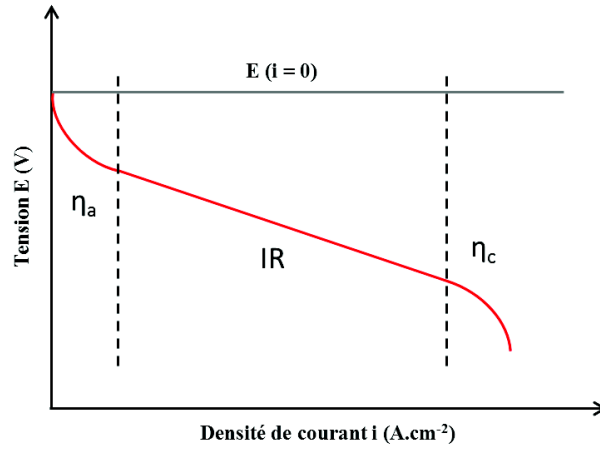


Figure I.3. Courbe de polarisation caractéristique d'une cellule de SOFC en fonctionnement.

Le rendement en courant de la cellule en fonctionnement est également appelé taux d'utilisation du combustible U_f (Eq. I.9). Il correspond au rapport entre la quantité réelle de courant débité sur la quantité théorique de courant délivrée à partir de la quantité de combustible utilisée, et est donné par la loi de Faraday (Eq. I.9) :

$$U_f = \frac{I}{nFD_0} \quad \text{Equation I. 9}$$

où I est le courant débité par la cellule (A), n est le nombre d'électrons issus de l'oxydation électrochimique ($n = 2$ pour l'hydrogène et $n = 8$ pour le méthane) et D_0 est le débit molaire du combustible à l'entrée (mol.s^{-1}).

I.2.2. Les différents constituants d'une SOFC

I.2.2.a. Anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation électrochimique du combustible. Dans le cas de l'hydrogène, l'équation est la suivante (Eq. I.10) :



D'un point de vue cinétique, la vitesse de réaction globale peut être limitée par plusieurs contributions : (i) la résistance interne de l'électrode liée aux propriétés de conduction électronique et à l'épaisseur de l'anode, (ii) la résistance de polarisation de concentration liée à la diffusion des gaz et au transport de matière, (iii) la résistance d'interface liée à l'adhérence de l'électrolyte sur le substrat anodique, à leurs compatibilités chimique et thermomécanique, et (iv) la résistance de polarisation d'activation liée au processus de

transfert de charges. L'anode doit donc répondre à plusieurs critères afin de fournir de bonnes performances. Les mécanismes réactionnels mis en jeu au sein de l'anode sont décrits dans la figure I.4.

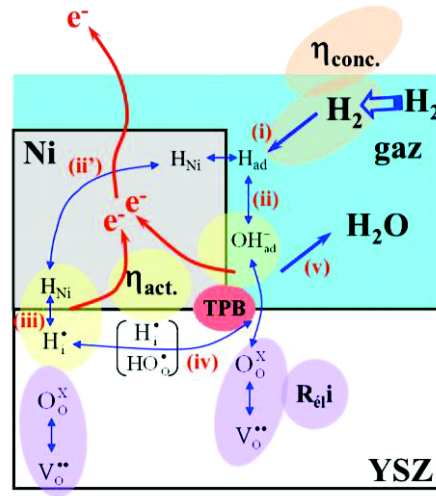


Figure I.4. Schéma explicatif des mécanismes réactionnels mis en jeu au sein de l'anode [Holtappels 1999].

Les performances de l'anode dépendent de la température, de ses propriétés intrinsèques, des pressions de gaz à l'interface anode / électrolyte, de l'étendue de la zone de contact électrons / ions / gaz (notion de point triple), de sa compatibilité chimique et thermomécanique avec l'électrolyte, et de la nature et de la pureté du combustible. L'anode la plus connue pour répondre à ces critères est une anode composite de type cermet Ni-8YSZ. Le composant céramique est la zircone dopée à 8 % en mole d'oxyde d'yttrium (noté 8YSZ pour zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium), présent au taux de 60 % volumique. Le composant métallique est le nickel, présent au taux de 40 % volumique. Globalement, ces deux composants occupent 70 % volumique de l'élément final, présentant une porosité de 30 % en volume. La composition doit être établie de façon à optimiser tous les processus limitants [Dees 1987]. Concernant la phase céramique, le taux de dopage à 8 % en mole d'oxyde d'yttrium entraîne un bon compromis entre la conductivité ionique et la stabilité structurale de l'anode. Pour la phase métallique, le pourcentage volumique de nickel (40 %) confère à l'anode un pouvoir catalytique d'oxydation et une conductivité électronique significative. Ces deux phases sont intimement interconnectées et forment un réseau créant une zone étendue de contact triple (Fig. I.5a). La porosité assure le cheminement des gaz réactifs et l'évacuation des produits de réaction. Le nickel est un électrocatalyseur de l'oxydation du combustible H_2 et fournit une conductivité électronique prédominante permettant l'évacuation des électrons

des interfaces triples aux interconnecteurs. La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium forme un réseau assurant la dispersion du nickel et inhibant sa coalescence, fournit une part significative de conductivité ionique, et impose son coefficient d'expansion thermique. La micrographie MEB, présentée dans la figure I.5b et réalisée en électrons rétrodiffusés, permet de distinguer les trois phases. La porosité apparaît en noir, l'oxyde de nickel, possédant une masse molaire moins importante que celle de la zircone, apparaît en gris, et 8YSZ apparaît en blanc. Finalement, l'anode est caractérisée par une bonne stabilité sous atmosphère réductrice.

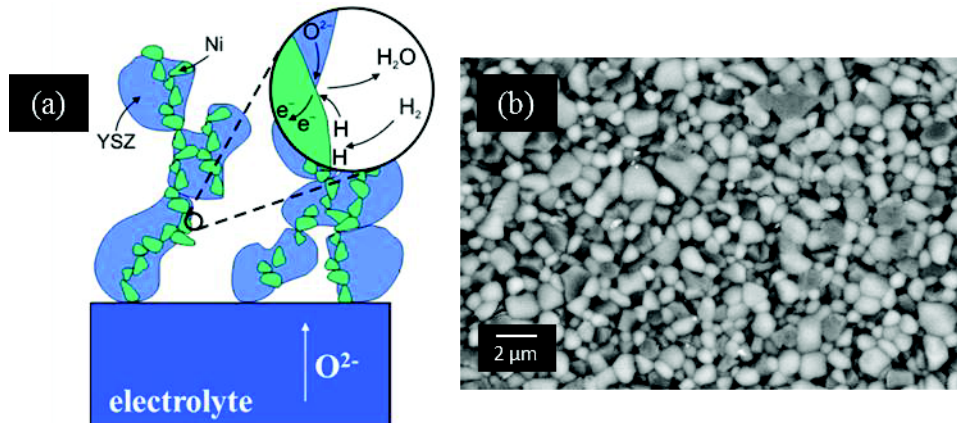


Figure I.5. (a) Schéma de l'interface triple, (b) Micrographie MEB en surface du cermet NiO-8YSZ réalisée en mode électrons rétrodiffusés.

Le cermet Ni-YSZ présente certaines limitations. Les performances de l'anode composite peuvent être diminuées par l'empoisonnement de ses sites électrocatalytiques. Parmi les réactifs nocifs, nous retrouvons le sulfure d'hydrogène H_2S pouvant entraîner une dégradation par sulfuration. En présence d'hydrocarbures, le nickel est un excellent catalyseur pour la synthèse du carbone. Cette production de carbone empoisonne l'anode, induit un blocage des sites électroactifs et de la diffusion des gaz et dégrade les performances de façon irréversible.

I.2.2.b. Electrolyte

L'électrolyte solide est une membrane céramique dense séparant les deux compartiments anodique et cathodique dans un cœur de pile à combustible à oxyde solide. Cette membrane séparatrice doit répondre à un certain nombre de critères physico-chimiques pour assurer de bonnes performances dans les conditions de fonctionnement de la pile. L'électrolyte doit présenter (i) une bonne conductivité ionique dans un vaste domaine de pressions partielles d'oxygène afin d'assurer le transport des ions oxyde de la cathode à l'anode de façon efficace, (ii) une compatibilité chimique et thermique avec les matériaux

d'électrode dans une gamme de température suffisamment élevée, (iii) une totale étanchéité aux gaz, (iv) une stabilité à la fois sous atmosphère oxydante et réductrice, (v) une bonne tenue mécanique ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique en accord avec les matériaux d'électrode et (vi) un coût de fabrication raisonnable.

Les matériaux d'électrolyte connus présentant ces propriétés sont peu nombreux. Il existe les oxydes à base de zircone, de cérine, de thorine, d'hafnie, les composés δ - Bi_2O_3 , BIMEVOX ($\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$) et LAMOX ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$), les dérivés $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ de structure perovskite et brownmillerite, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7-8}$ de structure pyrochlore, $(\text{Y}, \text{Nb}, \text{Zr})\text{O}_{2-\delta}$ de structure fluorine, LnBO_3 ($\text{B} = \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) de structure perovskite et $\text{Ln}_{10-x}\text{B}_6\text{O}_{27}$ de structure apatite. Parmi tous ces matériaux, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium reste le matériau typique présentant un bon compromis répondant aux critères exigeants demandés à l'électrolyte.

Les études menées sur les électrolytes solides sont orientées de façon à améliorer la stabilité sous atmosphère réductrice, à augmenter la conductivité ionique et à supprimer la conductivité électronique dans une large gamme de températures et de pressions partielles d'oxygène. Le dopage avec des cations de valence plus faible que l'hôte augmente la concentration en lacunes d'oxygène au sein du matériau et peut améliorer la conductivité ionique de façon considérable. Ce sont les lacunes d'oxygène qui assurent le transport ionique dans ce type de matériau et le porteur de charge est l'ion oxyde O^{2-} . La conductivité ionique est attribuée à la mobilité des lacunes d'oxygène créées par dopage. Les oxydes de structure de type fluorine (Fig. I.6) dopés aux ions de faible valence sont parmi les meilleurs solides conducteurs d'ions O^{2-} [Catlow 1984].

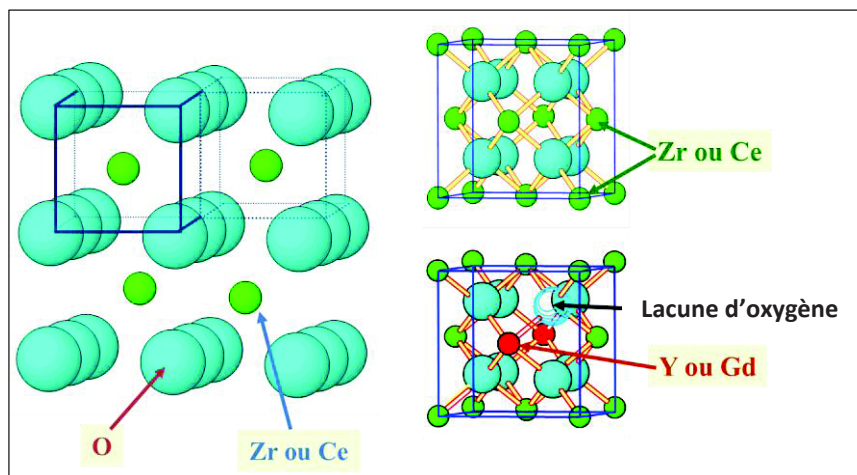


Figure I.6. Structure cristalline de type fluorine.

Dans la famille des oxydes à base de zircone, la zircone stabilisée à l'oxyde de scandium Sc_2O_3 (ScSZ) présente une conductivité plus élevée que celle de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 (YSZ) dans la gamme de température d'intérêt des SOFCs, de 700 à 1000°C. Les valeurs de conductivités obtenues pour 8 %mol. Sc_2O_3 (8ScSZ) sont les suivantes : 0,3 S.cm^{-1} à 1000°C et 0,13 S.cm^{-1} à 800°C [Yamamoto 1995] ; des valeurs supérieures à celles obtenues pour 8 %mol. Y_2O_3 (8YSZ) présentant une conductivité de 0,1 S.cm^{-1} à 1000°C et de 0,03 S.cm^{-1} à 800°C [Yamamoto 1998]. Cela s'explique par la différence de rayons ioniques plus petite entre Zr^{4+} et Sc^{3+} qu'entre Zr^{4+} et Y^{3+} , induisant de plus faibles contraintes mécaniques, une meilleure mobilité des défauts et une meilleure conductivité. Cependant, le coût du scandium demeure trop élevé pour une large utilisation dans l'élaboration d'électrolyte solide. Le dopage avec d'autres oxydes comme MgO , CaO ou Yb_2O_3 permet également de stabiliser la structure cubique à basse température.

Tout comme la zircone, la cérine CeO_2 de structure type fluorine est un matériau typique d'électrolyte pour SOFC. Parmi les solutions solides à base de cérine $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, la meilleure conductivité ionique par ions oxyde est observée pour $\text{M}^{3+} = \text{Gd}^{3+}$ ou Sm^{3+} , $x = 0,1 - 0,2$ [Yahiro 1988, Yahiro 1989, Mogensen 2000]. Comparée à la zircone, la cérine dopée à l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 (CGO) présente des conductivités supérieures, à haute température : 0,1 S.cm^{-1} à 800°C (un ordre de grandeur supérieur à celle de 8YSZ) et à basse température en particulier dans la gamme de 500 à 600°C ($\sigma = 0,01 \text{ S.cm}^{-1}$ à 500°C pour $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) [Inaba 1996, Kharton 2004]. De plus, la cérine est chimiquement plus stable que la zircone avec les matériaux de cathode comme les manganites de lanthane dopées au strontium (LSM), les cobaltites de lanthane dopées au strontium (LSC), les ferrites de lanthane dopées au strontium (LSF) et les cobaltites de lanthane dopées au strontium et au fer (LSCF) [Ralph 2003]. CGO est utilisée comme couche barrière entre YSZ et LSCF pour éviter la diffusion des ions La^{3+} et Sr^{2+} à l'interface et la formation des phases isolantes SrZrO_3 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui détériorent les propriétés de conduction de la pile [Sammes 1999, Kostogloudis 2000, Tsoga 2000, Zhou 2004]. Le problème rencontré avec CGO est la réduction partielle de Ce^{4+} en Ce^{3+} sous atmosphère réductrice à haute température. Ce phénomène s'accompagne d'une expansion thermique et de l'apparition d'une conductivité électronique de type n qui cause un court-circuit partiel interne et dégrade les performances de la cellule complète [Steele 2001]. Les contraintes mécaniques associées sont dues à la non-stœchiométrie et à l'expansion du réseau. Néanmoins, cette instabilité est observable au-delà de 700°C, on peut donc considérer la cérine dopée comme un matériau d'électrolyte viable

pour les piles à combustible fonctionnant à température abaissée, inférieure à 700°C (IT-SOFCs).

Quant aux composés à base d'oxyde de thorium et d'hafnium, ils présentent des coûts et des conductivités électroniques trop importants pour être utilisés comme électrolyte solide dans des applications de type SOFC.

D'autres composés sont issus de la recherche de nouveaux matériaux présentant des conductivités plus élevées à plus basse température. La conductivité ionique des gallates de lanthane de structure perovskite type ABO_3 ($LaGaO_3$) est considérablement augmentée avec l'incorporation de cations de faible valence et de rayon ionique approprié au niveau des sites A et B. Le lanthane et le gallium ont été particulièrement substitués par le strontium et le magnésium respectivement. Ainsi la famille des LSGM de composition $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$ présente de bonnes conductivités à basse température pour $x = 0,1 - 0,2$ et $y = 0,15 - 0,20$ [Huang P. N. 1996, Kharton 2004]. Cependant, ce type de composé réagit avec les anodes de type NiO-YSZ, en milieu réducteur [Joshi 2004] et avec les électrodes de structure perovskite en milieu oxydant (avec LSM, diffusion de Mn dans LSGM) [Huang K. 1996]. Malgré le coût élevé du gallium, ces composés sont plus avantageux que la zircone stabilisée pour une utilisation au sein d'un cœur de pile SOFC dans une gamme de températures de 500 à 700°C.

Malgré de bonnes propriétés de transport, les dérivés δ - Bi_2O_3 souffrent d'une instabilité thermodynamique en milieu réducteur, d'une activité corrosive importante et de mauvaises propriétés mécaniques [Sammes 1999, Jiang 2002]. Leur conductivité ionique peut être améliorée par l'incorporation de cations de rayon ionique plus élevé. Un maximum est observé pour les solutions solides binaires $Bi_{1-x}Er_xO_{1,5}$ ($x = 0,20$) et $Bi_{1-x}Y_xO_{1,5}$ ($x = 0,23-0,25$). Cependant, celles-ci sont métastables entre 500 et 700°C, elles subissent un changement de phase et leur conductivité diminue avec le temps. Une meilleure conductivité ionique est obtenue avec les composés BIMEVOX ($Bi_4V_2O_{11}$), en particulier avec les solutions solides de type $Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5,5-\delta}$ ($Me = Cu, Ni$ et $0,07 \leq x \leq 0,12$), mais ces derniers sont chimiquement très réactifs et sont caractérisés par un coefficient de dilatation thermique très élevé et des propriétés mécaniques insatisfaisantes pour des applications électrochimiques [Abraham 1990, Iharada 1991]. Les composés $La_2Mo_2O_9$ de la famille des LAMOX ont été étudiés en tant que matériaux d'électrolyte solide [Lacorre 2000, Georges 2003]. Ces matériaux sont limités en tant qu'électrolyte solide par l'augmentation de la contribution électronique sur la conductivité totale avec la température et avec la diminution de la pression

partielle d'oxygène. De plus, ces matériaux subissent des dégradations sous pression partielle d'oxygène modérée.

Les dérivés $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ de structure brownmillerite sont limités par leur instabilité en atmosphère humide, induisant un changement de phase à basse température, et par leur réactivité avec CO_2 [Goodenough 1997]. Certains dérivés dopés, comme $\text{BaIn}_{0,7}\text{Zr}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, présentent une meilleure conductivité que YSZ à la température intermédiaire de 500°C . Cependant, la plupart de ces dérivés se montrent moins avantageux que les composés LSGM en termes de stabilité et de conductivité ionique.

Malgré de faibles conductivités ioniques, les matériaux dérivés des perovskites LnAlO_3 , des apatites $\text{A}_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy}$) et des pyrochlores $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ restent intéressants de par leur faible coût. Ils peuvent être utilisés en tant que couches de protection à l'interface entre l'anode et les électrolytes solides de type LaGaO_3 ou CeO_2 exposés à des conditions réductrices.

Le matériau d'électrolyte le plus largement utilisé dans le domaine des SOFCs est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ avec $0,08 \leq x \leq 0,1$. Les cations divalents ou trivalents de l'oxyde dopant se placent en position de substitution du zirconium (Eq. I.11).



De nombreuses études sont disponibles dans la littérature sur les propriétés électriques de l'électrolyte YSZ [Gibson 1998, Feighery 1999, Wang 2000, Kosacki 2005, Joo 2006, Gmucova 2006]. Sa conductivité ionique atteint un maximum pour un dopage de 8 % en mole d'oxyde d'yttrium (8YSZ) (Fig. I.7) avec une valeur de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 1000°C et de $0,03 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C [Yamamoto 1998]. La zircone cubique est connue pour sa stabilité chimique sous atmosphère oxydante et réductrice, sa bonne conductivité à haute température et sa compatibilité avec les matériaux d'électrodes. Sous air, la contribution électronique sur la conductivité totale est relativement faible. Par exemple, la contribution électronique sur la conductivité totale du composé $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ est inférieure à 0,05 % à 1000°C . La plupart des dérivés à base de zircone présente cette faible contribution électronique, soit une prédominance de la contribution ionique, sur une large gamme de pressions partielles d'oxygène pouvant aller de 200 atm à 10^{-25} atm. La conductivité électronique de la zircone cubique 8YSZ est inférieure à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ sur toute la gamme de pressions partielles d'oxygène utilisée lors du fonctionnement d'une SOFC (de 1 à 10^{-18} atm) [Butler 1984].

Malgré une très bonne stabilité chimique dans une large gamme de température et de pression partielle d'oxygène et de bonnes propriétés mécaniques, YSZ ne possède pas une bonne conductivité à plus basse température (500-600°C).

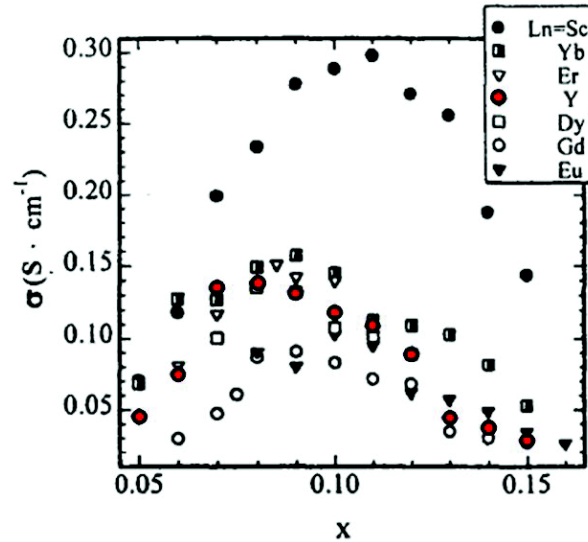


Fig. I.7. Evolution de la conductivité ionique à 1000°C des composés $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Ln}_2\text{O}_3)_x$ (Ln = lanthanides) en fonction de la fraction molaire en Ln [Yamamoto 1998].

En résumé, les deux matériaux les plus utilisés en tant qu'électrolyte solide pour des applications en IT-SOFCs et en alternative à YSZ sont la cérine dopée et les gallates de lanthane dopés. La cérine semble être le matériau le plus avantageux, malgré son instabilité en milieu réducteur, elle présente la conductivité ionique la plus élevée et la meilleure compatibilité avec les matériaux de cathode. Les gallates de lanthane sont moins stables en milieu réducteur. Ils sont plus difficiles à préparer mais présentent une conductivité plus élevée que YSZ. Le choix du matériau d'électrolyte doit se faire en fonction de la conductivité requise qui est elle-même fonction de l'architecture de la cellule complète. Les compatibilités chimique et mécanique entre les différents composants sont aussi des critères de choix. Parmi ces matériaux d'électrolyte, nous utiliserons la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8 % en mole) pour sa stabilité chimique, ses bonnes propriétés mécaniques, sa compatibilité avec les matériaux d'électrodes Ni-YSZ et LSM (Tab. I.1) et sa bonne conductivité à 800°C.

Matériaux	Température (K)	CET $\alpha \times 10^6$ (K ⁻¹)	Référence
Zr _{0,92} Y _{0,08} O _{2-δ}	300 – 1273	10	[Mori 1994]
Zr _{0,92} Sc _{0,08} O _{2-δ}	300 – 1273	10,4	[Mori 1994]
Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ}	773	12,4	[Hayashi 2000]
La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,8} Mg _{0,2} O _{3-δ}	303 – 1073	10,4	[Yasuda 2000]
Gd ₂ Ti ₂ O _{7±δ}	323 – 1273	10,8	[Mori M. 2003]
La ₇ Sr ₃ Si ₆ O ₂₄	373 – 1273	8,9	
La _{1,7} Bi _{0,3} Mo ₂ O ₉	373 – 1073	16	
Ni-Zr _{0,94} Y _{0,06} O ₂ (40-60 %vol.)	298 – 1273	13,1	[Skarmoutsos 2000]
Ni-Zr _{0,85} Y _{0,15} O ₂ (40-60 %vol.)	303 – 1273	12,6	[Tietz 1999]
La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃	300 – 1270	11,2	[Tikhonova 1990]
La _{0,8} Sr _{0,2} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-δ}	303 – 1273	14,8	[Petric 2000]
La _{0,9} Sr _{0,1} CrO ₃	303 – 1273	10,7	[Tietz 1999]

Tableau I.1. Coefficients d'expansion thermique de différents matériaux de SOFC.

Plusieurs études ont eu pour but d'augmenter la conductivité ionique de ces matériaux en faisant varier la nature et la concentration des dopants. Un maximum de conductivité peut être atteint avec un niveau de dopage optimal dépendant de la concentration et du rayon ionique des cations dopants (Fig. I.7). Une concentration trop élevée en dopant conduit à un phénomène d'association de défauts ponctuels réduisant leur mobilité et par conséquent la conductivité du matériau [Fergus 2006]. Le maximum de conductivité ionique pour un système type ZrO₂ est observé lorsque la concentration en dopant est proche du minimum nécessaire pour stabiliser entièrement la phase cubique de type fluorine à haute température [Badwal 1992]. La nature du dopant doit être aussi considérée. Le rayon ionique du dopant joue un rôle important dans la conductivité et la stabilité du matériau. En effet, il a été montré qu'une meilleure conductivité était obtenue pour des petites différences de rayons ioniques entre l'hôte et le dopant [Kilner 1982]. Une plus grande différence implique des contraintes dans le réseau cristallin, déstabilise la structure et favorise les changements de phase. La pression chimique induite par les contraintes peut être quantifiée par interprétation des décalages de fréquence obtenus en spectroscopie Raman [Djurado 2003]. Une étude concernant l'influence de la taille du dopant sur la résistivité intergranulaire de zircons nanométriques tétragonales a été réalisée par Boulc'h *et al.* [Boulc'h 2002]. Les cations dopants trivalents sélectionnés sont R³⁺ = Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ et Sm³⁺ avec des rayons ioniques de 0,087 nm, 0,098 nm, 0,102 nm, 0,106 nm et 0,109 nm, respectivement, et une concentration de 3 %mol. de R₂O₃. Il a été démontré qu'une diminution du rayon ionique du

dopant implique une diminution de la résistivité propre à la phase intergranulaire. L'échantillon dopé à l'oxyde de scandium présente une conductivité à 300°C treize fois plus élevée que l'échantillon dopé au samarium. Le dopant Sc^{3+} , qui possède le rayon ionique le plus proche du zirconium, présente la plus forte conductivité.

Le dopage a été évoqué précédemment ; le co-dopage est également utilisé pour augmenter la conductivité ionique et la stabilité chimique de l'électrolyte. Bucko a montré que le système ternaire $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ présente une conductivité ionique à haute température supérieure à celle de 8YSZ avec un ajout en faible quantité de CaO, suffisante pour stabiliser la phase cubique du système [Bucko 2004]. Les effets de l'ajout d'alumine sur la conductivité électrique de la zircone cubique ont été étudiés par Feighery et Irvine [Feighery 1999]. Ils démontrent que 1 % en masse de Al_2O_3 est dissout dans la structure de YSZ après un frittage à 1500°C pendant 24 heures. La conductivité à haute température augmente pour cette proportion de 1 % en masse.

Les propriétés de conduction des zircons yttriés massives polycristallines sont également influencées par les phénomènes microstructuraux liés aux grains et aux joints de grains. La conductivité spécifique aux joints de grains est typiquement plus faible de deux à trois ordres de grandeur comparée à la conductivité spécifique aux grains. La phase intergranulaire induit effectivement un effet de blocage des porteurs de charge. Cet effet a été dans un premier temps attribué à l'existence d'une phase secondaire amorphe composée majoritairement de SiO_2 rendant plus étroit le chemin de conduction et étant définie comme défaut microstructural extrinsèque aux joints de grains [Beekmans 1976, Verkerk 1982, Gödickemeier 1994, Badwal 1998]. Puis, des études ont permis de mettre en évidence l'existence d'une contribution additionnelle non négligeable même en l'absence de phase amorphe isolante. Le déficit en lacunes d'oxygène au niveau des joints de grains apparaît alors comme la cause principale de cet effet résistif. La notion de charge d'espace [Tuller 2000] a été introduite pour éclaircir ce point. A l'équilibre thermodynamique, la surface d'un cristal ionique porte une charge électrique résultant de la présence d'un excès d'ions de même signe. Cette charge de surface est compensée par une charge d'espace adjacente de signe opposé. D'un point de vue électrique, un joint de grains est alors décrit comme étant l'association d'une zone intergranulaire limitrophe et de deux zones de charge d'espace adjacentes (Fig. I.8).

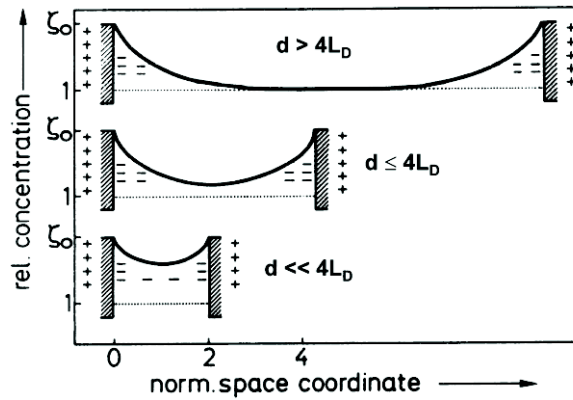


Figure I.8. Représentation schématisée de l'influence de la taille des grains sur les distributions spatiales des défauts ponctuels.

La ségrégation des cations du dopant induisant un excès de charges positives dans les zones intergranulaires entraîne un appauvrissement en lacunes d'oxygène à proximité des joints de grains et la formation de zones de charge d'espace. En l'absence d'impuretés, l'effet de blocage est donc lié au comportement intrinsèque des joints de grains. Guo *et al.* ont révélé l'existence de potentiels d'espace de charge positifs dans des céramiques polycristallines de zircone yttrée et ont proposé un modèle de type barrière de Schottky permettant de décrire le comportement électrique intergranulaire [Guo 2001a]. Cette approche permet d'aborder l'influence de la taille des grains sur la résistance de blocage et donc sur la conductivité ionique des zircons yttrés polycristallins, microcristallins ou nanocristallins à l'état massif. Des études expérimentales menées sur des échantillons purs et denses de zircone yttrée cubique montrent que la diminution de la taille des grains vers des dimensions nanométriques entraîne l'augmentation de la conductivité aux interfaces [Guo 2001]. En d'autres mots, la décroissance de la taille des grains d'une zircone cubique diminue la résistivité spécifique des joints de grains et augmente la concentration en lacunes d'oxygène au niveau des zones d'espace de charge. Tuller considère que dans un solide nanocristallin, un grand nombre d'atomes sont présents aux interfaces et peuvent ainsi contribuer à l'augmentation de la conductivité totale [Tuller 2000]. Il a été montré que la conductivité spécifique aux joints de grains d'un échantillon nanocristallin est de un à deux ordres de grandeur supérieure à celle d'un échantillon microcristallin. Des échantillons de zircone tétragonale stabilisée à l'oxyde d'yttrium présentant des tailles de grains comprises entre 25 et 49 nm et une densité supérieure à 96 % ont été synthétisés. Les mesures d'impédance ont révélé des valeurs d'énergie d'activation de 0,83 eV pour la phase intragranulaire et de 1,03 eV pour les joints de grains [Mondal 1999]. Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées

dans la littérature pour des échantillons microcristallins. En revanche, la résistivité spécifique aux grains n'évolue pas ou très peu avec la diminution de la taille des grains et reste, et ce quelle que soit l'origine de l'effet de blocage, inférieure d'un facteur 100 à la contribution intergranulaire de blocage [Boulfrad 2007]. Les joints de grains induisent donc systématiquement un effet de blocage sur les propriétés de conduction des zircons cubiques nanométriques à l'état massif. Les zircons massives nanostructurées ne sont donc pas les meilleures candidates pour des applications en cœur de pile de type SOFC.

La voie principale explorée pour diminuer de la résistance de l'électrolyte est son élaboration en couche mince [De Souza 1997, Fleig 2004]. En effet, la réduction de l'épaisseur de la couche électrolyte entraîne une diminution des chutes ohmiques. B. C. H. Steele [Steele 2001] démontre que l'électrolyte ne doit pas contribuer à plus d'un tiers des chutes ohmiques au sein de la pile. Pour une épaisseur de 15 microns, la conductivité ionique associée doit être supérieure à $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$. Dans le cas de YSZ, cette valeur est atteinte à 700°C . L'utilisation de ce matériau en tant qu'électrolyte impose donc une température de fonctionnement supérieure à 700°C ou/et une épaisseur de couche inférieure à 15 microns. De nombreuses études sur la conductivité de films minces de YSZ ont été publiées dans la littérature. Les groupes de recherche élaborent ces couches minces sur divers substrats : Saphir, Pt (111), alliages Pt-Ti, silicium, MgO (100), SnO_2 sur verre, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ou autres matériaux de cathode, Ni-YSZ ou autres cermets et matériaux d'anode. La caractérisation électrique est généralement réalisable à partir de deux configurations ou géométries. La première est basée sur la mesure de conductivité perpendiculairement à la surface du film (« across-plane conductivity ») et la deuxième sur la mesure de conductivité réalisée dans le plan du film (« in-plane conductivity »). Si nous nous intéressons au premier type de mesure, qui semble le plus réaliste dans le sens où le transport de charges s'effectue perpendiculairement au plan du film dans la plupart des applications (SOFC en fonctionnement,...), nous remarquons que très peu d'articles figurent dans la littérature [Rivera 2001, Joo 2006, Garbayo 2010]. De façon générale, il existe une divergence des différents résultats obtenus pour la conductivité totale des films minces de YSZ. Une étude de Kosacki *et al.* compare les conductivités obtenues pour différents échantillons de zircone stabilisée [Kosacki 1998, Kosacki 2000]. Les mesures d'impédance ont révélé une conductivité plus élevée de deux ordres de grandeur pour un film mince nanocristallin ($d_g \sim 0,01 \mu\text{m}$) que pour des échantillons monocristallin et polycristallin ($d_g > 1,3 \mu\text{m}$). Des films minces de 8YSZ ont été élaborés par procédé sol-gel sur substrat de Si et ont présenté une conductivité dix fois supérieure à celle d'un échantillon massif [Zhang

2000]. Ces mesures ont été réalisées en configuration « dans le plan ». Le groupe de recherche coréen mené par Ji-Won Son a récemment publié que cette augmentation de conductivité est en partie liée à cette géométrie et peut être due non pas à la taille nanométrique des grains mais à une mauvaise interprétation des données [Kim 2010, Kim 2011]. En effet, en configuration « dans le plan », les films minces présentent une résistance plus élevée que celle du substrat (typiquement, un film YSZ de 50 nm sur un substrat Si de 500 μm à température intermédiaire), les courants de fuite peuvent alors circuler à travers le substrat et fausser les valeurs de conductivité relevées. Ils attribuent donc cet effet amplificateur à des courants de fuite mais également à d'autres sources de fuite que peuvent constituer les ciments céramiques et les pièces en alumine présents dans les montages. A l'inverse, Wanzenberg *et al.* ont observé une conductivité plus faible pour des films minces comparée à celle obtenue avec des films plus épais ou un échantillon massif, mettant en cause l'influence des contacts avec les électrodes de mesure en laque d'argent [Wanzenberg 2003]. Enfin, Joo et Choi n'ont pas observé d'évolution de la conductivité pour des films minces nanostructurés ($d_g \sim 60\text{-}100\text{ nm}$) en comparaison avec un massif (Fig. I.9) [Joo 2006].

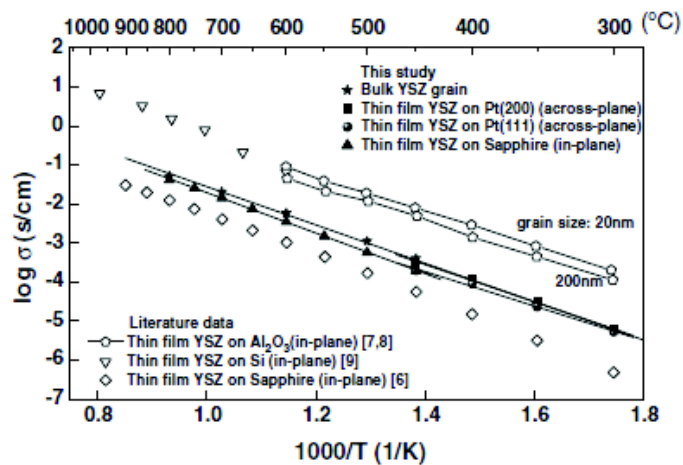


Figure I.9. Evolution de la conductivité électrique en coordonnées d'Arrhenius de films minces et d'échantillons massifs de YSZ [Joo 2006].

D'autre part, l'effet de l'épaisseur de films d'électrolyte YSZ sur la conductivité ionique a été étudié et cette étude a montré que la conductivité ionique augmentait avec une diminution de l'épaisseur [Kosacki 2005]. L'élaboration de films minces de YSZ d'épaisseur inférieure à 60 nm par ablation laser sur substrat MgO permet de s'affranchir de l'effet de blocage des joints de grains et de mettre en évidence la prédominance de la contribution interfaciale dans les propriétés de conduction du matériau en fonction de l'épaisseur de la couche. En dessous

de 60 nm, la contribution en conductivité de l'interface substrat / film augmente lorsque l'épaisseur diminue et peut atteindre des valeurs de 2 à 3 ordres de grandeur supérieures comparées à celles obtenues pour la contribution volumique. Un maximum de conductivité de $0,6 \text{ S.cm}^{-1}$ a été obtenu pour une couche YSZ de 15 nm à 800°C .

La relation entre la microstructure et les propriétés électriques de la zircone nanostructurée reste relativement incomprise et le débat concernant la probable influence du caractère nanométrique des grains sur la conductivité des films minces de YSZ, mis en lumière par certains et qualifié d'« illusoire » par d'autres, reste d'actualité.

I.2.2.c. Cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (Eq. I.12) qui a lieu au voisinage des points de contact triple (TPB).



L'électrode joue donc un double rôle, celui de catalyseur de la réaction (Eq. I.12) et celui de collecteur de charges électroniques. Par conséquent, la cathode doit présenter une microstructure poreuse pour le cheminement des gaz et une conductivité électronique élevée. De plus, le matériau doit être stable thermo-mécaniquement et chimiquement à haute température et sous atmosphère oxydante. Son coefficient d'expansion thermique doit être proche de celui du matériau d'électrolyte avec lequel il est en contact intime.

La température élevée de fonctionnement de l'électrolyte et l'atmosphère oxydante limitent le choix de matériaux de cathode aux matériaux nobles et aux oxydes conducteurs électroniques. Les métaux précieux tels que le platine, l'or, le palladium ou encore l'argent ont été utilisés en tant que catalyseurs mais leur coût élevé, leur instabilité thermo-mécanique et leur incompatibilité chimique avec la plupart des électrolytes ont fait évoluer la recherche vers des matériaux moins coûteux et plus performants : les oxydes conducteurs électroniques de structure pérovskite de type ABO_3 , où A est une terre rare (La, Gd, Pr) et B un métal de transition (Mn, Co, Fe, Ni).

Il existe deux types d'oxydes : les conducteurs électroniques « purs » de conductivité ionique négligeable où seuls les électrons sont mobiles et les conducteurs mixtes, ioniques et électroniques (MIECs), au sein desquels les électrons et les espèces ioniques sont mobiles. Dans le cas des MIECs, la diffusion des ions oxyde permet d'étendre la zone effective et de

délocaliser les réactions de réduction électrochimique de l'oxygène sur la totalité de la surface de l'électrode (Fig. I.10).

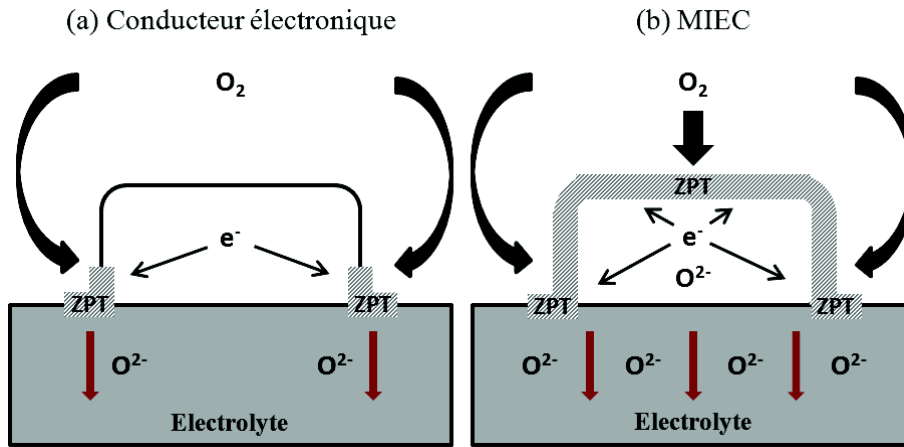


Figure I.10. Schémas de réaction de réduction électrochimique de l'oxygène pour (a) un conducteur électronique et (b) un MIEC.

Les matériaux à prédominance électronique les plus utilisés en tant que cathode dans le domaine des SOFCs sont les manganites de lanthane $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (LSM) [Siebert 1995, Murray 1998]. Ils sont très efficaces sous air à haute température en présence de l'électrolyte YSZ, mais se limitent aux réactions de points triples à cause de leur faible conductivité ionique. De plus, les performances deviennent très limitées pour des températures inférieures à $700^\circ C$. Les premières études, sur ce matériau, visant à améliorer les performances électrochimiques ont consisté à incorporer YSZ afin d'étendre la surface effective de la réaction cathodique [Kenjo 1992]. Les cathodes composites, notamment LSM / YSZ, font l'objet d'intenses recherches depuis plus de 15 ans [Stevenson 1995, Tsai 1997, Kim 1999, Chen 2007, Hamedani 2008].

D'autres matériaux sont performants à plus basse température. $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) présente de bonnes conductivités ionique et électronique délocalisant la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de la surface cathode / électrolyte. Son coefficient d'expansion thermique se rapproche de celui de YSZ grâce à un dopage au fer pour donner le matériau $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) [Kostoglouidis 1999, Petric 2000]. Cependant, l'ajout de fer entraîne une diminution de la conductivité électronique, qui semble nécessaire pour atteindre un compromis entre des performances correctes et une bonne compatibilité thermo-mécanique avec l'électrolyte. Ce matériau présente également l'inconvénient de réagir avec YSZ formant ainsi les phases isolantes $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$. La mise au point d'une couche barrière de CGO

fait l'objet de nombreuses recherches et permettrait d'éviter cette réactivité et le maintien des performances à des températures comprises entre 500 et 700°C [Mai 2003, Mai 2005].

I.2.2.d. Interconnecteurs

Les interconnecteurs permettent le collectage du courant généré. Ils doivent être élaborés de façon à présenter une grande surface de contact avec les électrodes. Les matériaux utilisés doivent présenter une conductivité électronique élevée, une stabilité chimique et mécanique sous atmosphères oxydante et réductrice, et ce dans une large gamme de P_{O_2} , une faible perméabilité aux gaz et un coût raisonnable. Les plus connus sont les matériaux métalliques comme l'acier inox [Kofstad 1996] et les pérovskites comme les chromites de lanthane dopées $LaCrO_3$ [Yokohama 1991]. Cependant, l'empoisonnement des électrodes par le chrome accélère le vieillissement de la cellule et dégrade ses performances.

I.3. Les différentes géométries de SOFC

Les technologies de PAC ont été développées afin de répondre à des critères de performances électriques et électrochimiques, de gestion de température et d'intégrité de structure mécanique. Depuis les années 1960, les deux principales géométries de pile SOFC sont les géométries planaire et tubulaire. Leur design leur confère certains avantages et inconvénients présentés ci-après. D'autres architectures comme les conceptions monolithique et monochambre seront également brièvement décrites.

I.3.1. Géométrie tubulaire

L'architecture de la cellule, développée par Siemens-Westinghouse, est basée sur un support tubulaire poreux en zircone stabilisée au calcium, fermé à une extrémité, pouvant atteindre une longueur de 1500 mm et un diamètre de 22 mm. Le cylindre est recouvert par différentes couches successives : la cathode poreuse, l'électrolyte dense et étanche déposé par « Electrochemical Vapor Deposition » (EVD) et l'anode poreuse (Fig. I.11). Des bandes de masquage permettent de préserver un emplacement pour le dépôt des matériaux d'interconnexion, par projection plasma, assurant le contact avec les cellules adjacentes. L'air circule à l'intérieur du tube et le combustible passe par l'extérieur de la structure, les gaz sont séparés jusqu'à leur évacuation, ce qui présente l'avantage de s'affranchir des problèmes d'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. De plus, les extrémités du tube peuvent être maintenues hors de la zone de température élevée pour l'utilisation de matériaux

d'interconnexion et de scellement conventionnels. Cependant, cette géométrie tubulaire est volumineuse, ce qui augmente sa résistance électrique et limite la densité de puissance délivrée. Les matériaux d'électrode doivent présenter une excellente conductivité dans le plan pour compenser les chutes ohmiques importantes. Les puissances délivrées sont inférieures à celles obtenues avec la technologie planaire et peuvent atteindre 200 mW.cm^{-2} à 0,7 V et 1000°C [Singhal 1999].

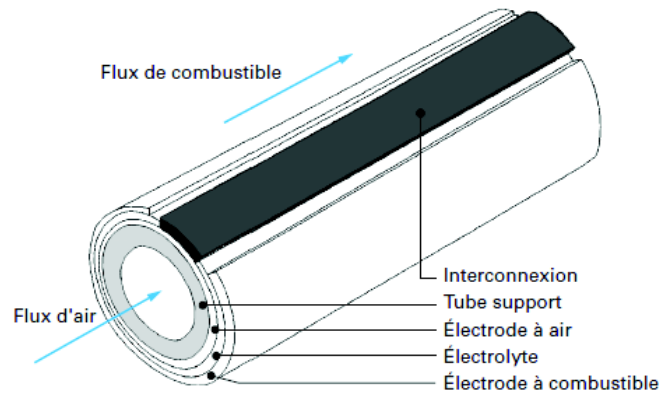


Figure I.11. Cellule élémentaire de SOFC tubulaire avec tube support en zircone stabilisée (Siemens-Westinghouse) [Hammou 1992].

I.3.2. Géométrie planaire

Les cellules de géométrie planaire [Diethelm 1999], peuvent être élaborées par le biais de techniques conventionnelles peu coûteuses et présentent généralement une structure plus compacte que celles de géométrie tubulaire. Grâce au volume réduit qu'occupent leurs composants, le parcours des électrons se trouve lui-même réduit et permet au dispositif complet de délivrer des densités de courant et de puissance élevées. Les performances électrochimiques peuvent atteindre 1400 mW.cm^{-2} à 0,7 V et à 800°C . Pour cela, les cellules élémentaires, de forme carrée ou circulaire, sont interconnectées à l'aide de plaques bipolaires et assemblées pour former un stack (Fig. I.12).

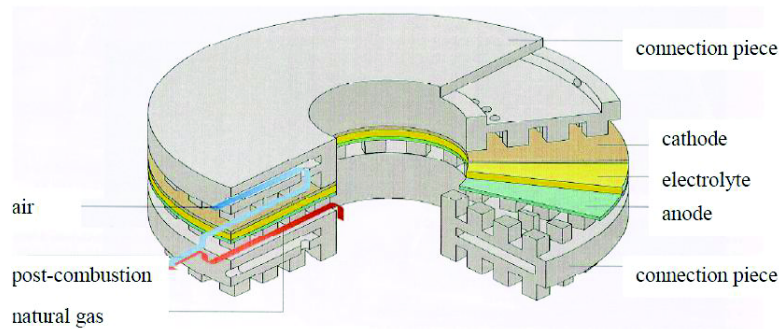


Figure I.12. Cellule élémentaire de SOFC planaire (Hexis).

Cependant, chaque élément du stack doit être étanche pour éviter le mélange air / combustible potentiellement dangereux à la température de fonctionnement et cela constitue un des points faibles de cette technologie. L'étanchéité est généralement assurée par des joints en verre, vitrocéramiques ou métalliques et le montage doit être étudié pour que chaque interconnecteur puisse laisser passer les gaz sans induire de pertes de charges. Une chambre de garde au sein de laquelle circule un gaz inerte est souvent mise en place autour des chambres anodiques et cathodiques. Les cellules planaires peuvent être élaborées selon trois configurations :

- La configuration à électrolyte support : L'électrolyte de plus de 300 μm constitue un support mécanique très résistant mais son épaisseur induit également une conductance ionique relativement limitée, ce qui nécessite une température de fonctionnement élevée pour minimiser les chutes ohmiques.
- La configuration à électrode support : dans ce cas, l'anode ou la cathode peuvent faire office de support avec une épaisseur pouvant aller de 500 à 2000 μm . La géométrie anode support présente les avantages suivants : la conductivité élevée des matériaux d'anode et l'utilisation d'électrolytes minces permet la diminution de la température de fonctionnement. Cependant, la diffusion limitée due à l'épaisseur de l'anode et la possibilité de ré-oxydation constituent les points faibles de cette géométrie. La configuration cathode support présente les mêmes avantages que la configuration anode support excepté sa conductivité moins élevée. De plus, le risque d'oxydation est exclu.
- La configuration à interconnecteurs supports : la structure établie est résistante et la faible épaisseur des composants permet un fonctionnement à température abaissée. L'inconvénient est le risque d'oxydation des interconnecteurs.

La configuration doit être sélectionnée en considérant les matériaux utilisés et le type de fonctionnement souhaité. Une température intermédiaire et l'utilisation d'hydrocarbures en tant que combustible nécessite l'emploi de la configuration à anode support pour permettre le fonctionnement en reformage interne.

I.3.3. Géométrie monolithique

Cette géométrie [Minh 1989] correspond à l'association des géométries planaire et tubulaire combinant leurs avantages structuraux ce qui facilite l'empilement de cellules individuelles et permet de s'affranchir du scellement (Fig. I.13).

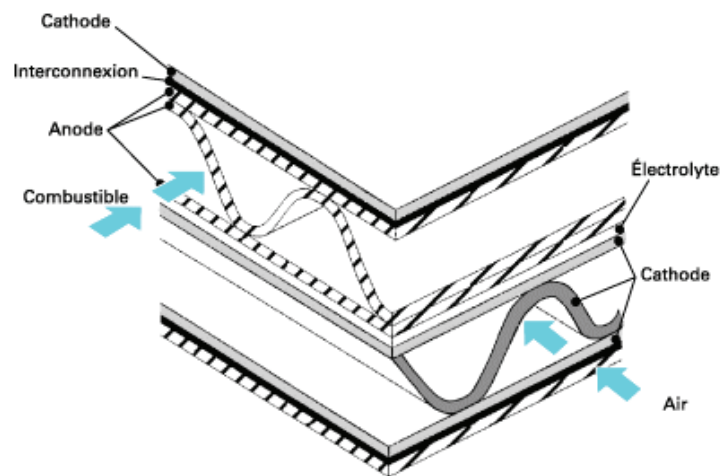


Figure I.13. Assemblage de cellules de SOFC dans la configuration monolithique [Hammou 1992, Novel-Cattin 2000].

I.3.4. Géométrie monochambre

Les cellules réservées au fonctionnement de type monochambre sont élaborées de façon à ce que les deux électrodes soient approvisionnées en gaz dans une chambre unique. Le mélange air / combustible est délicat et impose des limites de fonctionnement. Malgré cela, cette géométrie présente l'avantage de ne pas nécessiter de scellement et l'épaisseur de l'électrolyte n'apporte pas de contribution négative dans le cas où l'anode et la cathode sont juxtaposées.

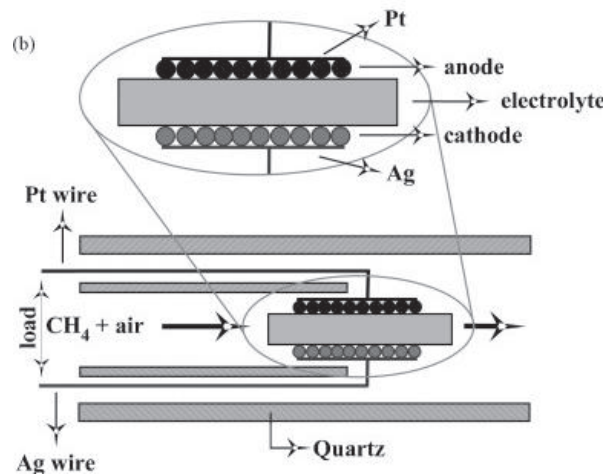


Figure I.14. Cellule de SOFC de géométrie monochambre [Ruiz de Larramendi 2009].

I.4. Fonctionnement d'une pile à combustible à électrolyte solide sous méthane

I.4.1. Agents de reformage

Les hydrocarbures potentiellement utilisables pour alimenter les piles à combustible de type SOFC sont le gaz naturel, le biogaz, le propane, le butane, l'essence et le diesel, les alcools (éthanol, méthanol) et le diméthyléther.

Le gaz naturel [Jafarian 2010, Chinda 2011] est un combustible rentable, abondant, contenant souvent très peu d'impuretés et facilement stockable. Il est composé en majorité de méthane, ainsi que d'hydrocarbures plus lourds (chaînes carbonées plus longues). Le gaz naturel peut être reformé au sein de la cellule à partir de 600°C. Le biogaz [Lanzini 2010, Shiratori 2010, Laycock 2011] issu de la biomasse est riche en CH_4 et CO_2 . Il contient également de l'eau H_2O , de l'azote N_2 , de l'oxygène O_2 , ainsi que des traces de composés sulfurés, aromatiques et organo-halogénés. Le propane C_3H_8 et le butane C_4H_{10} sont également de bons combustibles [Park 2009, Lo Faro 2010, Barison 2010, Boaro 2010, Huang 2011]. Leur conditionnement sous forme liquide facilite leur utilisation. Cependant, la longueur de leur chaîne carbonée est plus importante que celle du méthane, ils sont donc plus susceptibles de favoriser le craquage du carbone et de réduire la durée de vie de la cellule. L'essence et le diesel [Kang 2010] issus de la distillation et du raffinage du pétrole sont généralement constitués d'un mélange d'hydrocarbures de type alcanes, cycloalcanes, alcènes et autres cycles aromatiques. Ils peuvent être reformés au sein de la cellule grâce à des agents catalyseurs, comme le platine dans le cas du diesel, et constituer des combustibles riches en

hydrogène d'importante densité énergétique. Les alcools, comme l'éthanol C_2H_5OH [Diethelm 2011, Venancio 2011] ou le méthanol CH_3OH [Lo Faro 2011], sont largement utilisés. Le méthanol présente l'intérêt de pouvoir être reformé de 300 à 600°C. Le diméthyléther [Su 2011] est également attractif de par sa forme gazeuse à température ambiante. Il est obtenu sous phase liquide au-dessus de 3 atm, ce qui facilite son stockage et son transport.

Les agents de reformage sont utilisés pour convertir le combustible carboné en un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone. La formation de H_2 et CO peut se faire en amont de l'anode lors du reformage externe ou du reformage interne indirect. L'introduction directe du combustible de type hydrocarbure est également réalisable. Dans ce cas, nous parlons alors de reformage interne direct ou d'oxydation électrochimique directe. Les modes de fonctionnement et les réactions électrochimiques et chimiques mis en jeu sont schématisés dans la figure I.15 [Girona 2009].

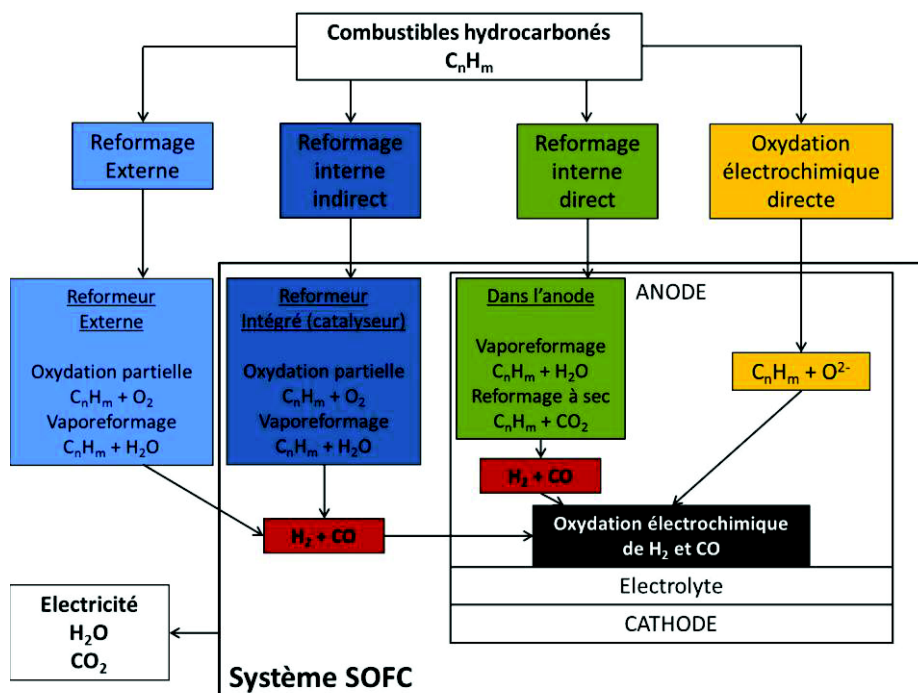
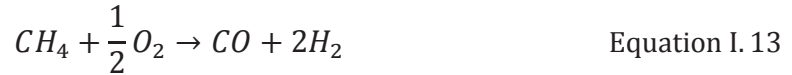


Figure I.15. Représentation schématique des principes de fonctionnement et procédés électrochimiques mis en jeu dans le fonctionnement d'une cellule de SOFC sous hydrocarbures.

Pour repositionner le contexte de l'étude, les modes de fonctionnement seront explicités avec le méthane comme hydrocarbure.

I.4.1.a. Reformage externe

Le reformage externe est basé sur le procédé d'oxydation partielle (Eq. I.13) ou/et sur le procédé de vaporeformage (Eq. I.14). Un reformeur externe est utilisé pour faire réagir le combustible avec O_2 ou H_2O et pour purifier les produits formés, H_2 et CO , qui sont oxydés à l'interface anode / électrolyte selon les équations I.15 et I.16, respectivement. Dans ce cas, la vapeur d'eau utilisée pour le reformage n'est pas celle générée par la réaction électrochimique. Ce mode de fonctionnement nécessite un apport externe d'oxygène ou d'eau.



Le reformage interne peut, quant à lui, être direct ou indirect.

I.4.1.b. Reformage interne direct

Le reformage interne direct consiste à introduire le combustible directement à l'anode avec un apport de vapeur d'eau permettant la production d'hydrogène via les réactions de vaporeformage (Eq. I.14) et de gaz à l'eau (Eq. I.17).



Ce mode de fonctionnement confère trois fonctions à l'anode : catalyseur de la conversion de l'hydrocarbure en H_2 et CO , électrocatalyseur de l'oxydation électrochimique des produits formés en H_2O et CO_2 , respectivement, et électrode assurant la conduction électronique. L'eau et la chaleur générées par les réactions électrochimiques exothermiques permettent d'entretenir les processus de reformage des hydrocarbures, ce qui constitue l'avantage de simplifier le système et de réduire les pertes énergétiques. Un tel mode de fonctionnement s'accompagne cependant de complications d'ordre thermique et chimique. Le fort taux d'humidification du combustible et l'endothermicité de la réaction de conversion du combustible carboné ($\Delta H = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le méthane) entraîne une distribution inhomogène des températures le long de l'anode [Klein 2007]. Les contraintes mécaniques provoquées par ce gradient de température peuvent endommager la cellule et affecter ses performances de façon considérable. De plus, dans le cas de l'utilisation d'un cermet

contenant un métal catalysant le craquage du carbone, l'introduction directe du combustible entraîne une détérioration rapide et irréversible de la cellule.

Différentes approches ont été étudiées pour assurer un meilleur contrôle de la réaction de reformage et ainsi minimiser le gradient de température. Le reformage interne progressif (RIP), proposé au LEPMI en 1998 par Vernoux *et al.* [Vernoux 1998], en est une. Le RIP est basé sur l'auto-entretien des réactions de vaporeformage et d'oxydation électrochimique de l'hydrogène au sein de l'anode. Le concept consiste à introduire une très faible quantité d'eau avec le combustible ($S/C < 0,1$) afin d'initier la réaction de vaporeformage. L'amorçage produit une petite quantité d'hydrogène qui est oxydé électrochimiquement à l'interface anode / électrolyte pour former de l'eau. Cette vapeur d'eau va entretenir de façon progressive la réaction de vaporeformage tout au long de l'anode. Ainsi, l'endothermicité de la réaction est délocalisée et les contraintes sont minimisées. Dans le cadre du RIP, le découplage électrocatalytique (DEC) a été proposé [Klein 2007]. Nous utilisons, dans le cadre de cette thèse, une couche de Ir-CGO (imprégnation : 0,1 % en masse de Ir) [Toyir 2010], déposée sur l'anode, qui joue le rôle de catalyseur de reformage et assure la conversion de l'hydrocarbure en H_2 et CO , tout en agissant comme barrière physique s'opposant à la diffusion du combustible carboné vers l'anode. L'anode joue le rôle d'électrocatalyseur permettant l'oxydation électrochimique, au point de contact triple, de H_2 et CO en H_2O et CO_2 respectivement. Elle assure également le transport des charges électriques. Le DEC permet donc l'utilisation des meilleurs matériaux pour chaque fonction tout en préservant l'anode d'un éventuel dépôt de carbone [Klein 2007, Klein 2007a].

Ce mode de fonctionnement peut également être basé sur le procédé de reformage à sec du combustible par le dioxyde de carbone selon la réaction suivante (Eq. I.18) :

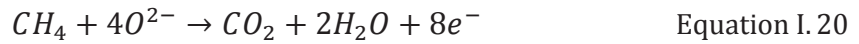
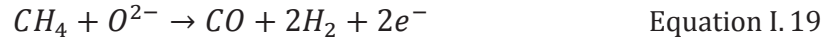


I.4.1.c. Reformage interne indirect

Le reformage interne indirect fait appel à un reformeur intégré dans le système SOFC et à un catalyseur de reformage. Il permet la conversion d'hydrocarbures, tels que le méthane, le propane et le butane, à partir des procédés d'oxydation partielle (Eq. I.13) et de vaporeformage (Eq. I.14).

I.4.1.d. Oxydation électrochimique directe

Ce procédé permet l'introduction directe du combustible hydrocarboné à l'anode sans ajout de réactif oxydant. Les ions O^{2-} , ayant migré à travers l'électrolyte solide, oxydent de façon partielle ou totale l'hydrocarbure selon les équations I.19 et I.20, respectivement.



L'injection directe du combustible sec ne requiert pas l'utilisation d'un reformeur externe et induit une simplification non négligeable du système. De plus, l'oxydation électrochimique du CH_4 produit 4 fois plus d'électrons que sous H_2 (8 moles d'électrons pour 1 mole de CH_4 contre 2 moles d'électrons pour 1 mole de H_2). Cependant, le risque de pollution n'est pas nul, le combustible peut en effet contenir des impuretés potentiellement nocives pour l'anode. Mais le principal problème est la formation de carbone particulièrement difficile à éviter en l'absence de co-réactif oxydant. Cette problématique suscite de nombreuses recherches sur de nouveaux matériaux d'anode [Murray 1999, Park 1999] susceptibles de favoriser les réactions de reformage du combustible et d'oxydation électrochimique des produits H_2 et CO , tout en limitant au maximum la formation de carbone due à la décomposition de l'hydrocarbure.

La formation de dépôt de carbone fait l'objet de nombreuses recherches. Elle est influencée par de nombreux paramètres. Elle peut être liée à la nature du combustible mais aussi à celle du matériau d'anode en contact direct avec le combustible. En effet, sa formation peut avoir lieu suite au craquage d'hydrocarbures ou à la décomposition du CO . Plus la masse moléculaire de l'hydrocarbure utilisé est importante, plus celui-ci sera favorable à la formation de carbone. D'autre part, le catalyseur solide contenu dans les cermets conditionnent les réactions électrochimiques et le fonctionnement de la cellule mais peuvent être responsables de l'empoisonnement des sites actifs de l'anode par le carbone. Le nickel est particulièrement connu pour favoriser cette formation [Kim 2002, Mallon 2005]. De plus, les conditions dans lesquelles sont testées les cellules (température, débit du combustible, taux d'utilisation, densité de courant) peuvent également avoir leur part de responsabilité dans cette formation.

Dans le cas précis du vaporeformage interne du méthane à haute température et en présence d'un support anodique à base de nickel, les réactions de reformage peuvent s'accompagner des réactions dites de craquage du combustible (Eq. I.21) et de Boudouard (Eq. I.22).



Des ponts de carbone sont ainsi formés entre les grains de nickel, augmentant la percolation de la phase métallique. Ils vont dans un premier temps favoriser la conductivité et le collectage du courant. Puis, l'accumulation du carbone empoisonne progressivement les sites actifs de l'anode jusqu'à la dégradation complète des performances de la cellule [Liu 2003, Mallon 2005, Zhan 2006]. Il existe plusieurs moyens mis en œuvre pour révéler la présence de carbone pendant et après le fonctionnement de la cellule. En fonctionnement, le banc de tests peut être couplé à un chromatographe en phase gazeuse et l'analyse des gaz en sortie permet de dresser un bilan de matière et d'estimer la quantité de carbone formée à l'anode. De façon plus qualitative, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet la caractérisation et la détermination des performances de la cellule.

I.4.2. Matériaux innovants

Pour un fonctionnement direct avec les hydrocarbures, l'objectif est de développer un matériau d'anode possédant à la fois une conductivité ionique et électronique, résistant à la formation de carbone et pouvant assurer l'oxydation directe du combustible ou son reformage. Différentes approches sont mentionnées dans la littérature pour lever ces verrous. Certains groupes de recherche se sont penchés sur le remplacement partiel ou total du nickel par un autre métal. Par exemple, dans le cas du cermet Ni-YSZ, la formation de carbone peut être évitée si le nickel est remplacé par un métal ne présentant pas d'activité catalytique vis-à-vis de la formation des liaisons C-C. Le cuivre est un bon candidat puisqu'il présente une tendance à décomposer les hydrocarbures nettement inférieure à celle du nickel [Park 1999, Park 2000, Kim 2001]. Cependant, le cuivre ne possède pas d'activité catalytique favorisant l'oxydation des hydrocarbures à l'anode. D'autres métaux, comme le cobalt, le platine, le rhodium ou encore le ruthénium catalysent le reformage d'hydrocarbures. Le ruthénium possède une activité catalytique de conversion d'hydrocarbures particulièrement élevée et ne favorise pas la formation de carbone [Suzuki 1993]. Différents cermets à base de ruthénium : Ru-YSZ, Ru-TiO₂ et Ru-LaCrO₃ ont été étudiés ; les résultats ont montré une stabilité des performances sous méthane sans craquage pendant plusieurs semaines [Vernoux 1997]. L'incorporation de métaux précieux au cermet Ni-YSZ modifie les paramètres cinétiques de reformage du méthane. L'efficacité du platine et du ruthénium a été démontrée ; ils

augmentent l'activité électrochimique du cermet et réduisent la résistance due à la diffusion des gaz [Takegushi 2003].

Une deuxième approche consiste à remplacer partiellement ou de façon complète YSZ par un autre matériau céramique comme CeO_2 ou ScSZ. L'ajout de CeO_2 s'est montré efficace pour l'oxydation d'hydrocarbures tels que le méthane et le butane [Gorte 2002, McIntosh 2002, He 2003]. La cérine est incorporée au cermet par imprégnation. Des essais ont été réalisés avec un cermet de composition suivante : 20 % en masse de CeO_2 et 10 % en masse de cuivre [Gorte 2000]. Les performances ont montré l'efficacité de Cu- CeO_2 (activité électrochimique et résistance au craquage), mais les résultats obtenus sous hydrogène, en terme de densité de puissance, sont meilleurs que ceux obtenus sous méthane et butane ($0,3 \text{ W.cm}^{-2}$ sous H_2 , $0,12 \text{ W.cm}^{-2}$ sous *n*-butane et $0,09 \text{ W.cm}^{-2}$ sous méthane à 700°C). Un test de durabilité réalisé sous *n*-butane à 700°C a montré une bonne stabilité à pleine puissance pendant 3 jours et a permis d'écarter l'hypothèse de la formation de carbone. Par la suite et dans le but d'améliorer les performances des cellules constituées d'un cermet Cu- CeO_2 -YSZ, l'influence d'un ajout de nickel a été étudiée pour un fonctionnement sous méthane sec à 800°C [Kim 2002]. Pour cela, ils ont fait varier la proportion de nickel par rapport à celle du cuivre de 0 à 100 % et observé la formation de carbone après un traitement sous méthane sec à 800°C pendant 1,5 h. Plus la proportion de nickel est élevée et plus la quantité de carbone formée est importante. Des tests ont ensuite été effectués sur une cellule, constituée d'un cermet composé de 80 % de cuivre et de 20 % de nickel, à 800°C sous CH_4 sec après une montée en température sous H_2 . Le dépôt de carbone a permis d'augmenter progressivement les performances de la cellule (Figure I.16) jusqu'à une valeur de $0,33 \text{ W.cm}^{-2}$. La densité de puissance obtenue à 800°C sous H_2 est plus élevée avec une valeur de $0,44 \text{ W.cm}^{-2}$, ce qui n'est pas sans rappeler le comportement observé dans l'étude précédente [Gorte 2000]. L'ajout de nickel au cermet Cu-YSZ semble donc favoriser l'oxydation directe de CH_4 au sein de la cellule, mais d'autres études doivent être menées afin d'optimiser le taux d'utilisation du combustible, de l'ordre de 1 % pour ces travaux.

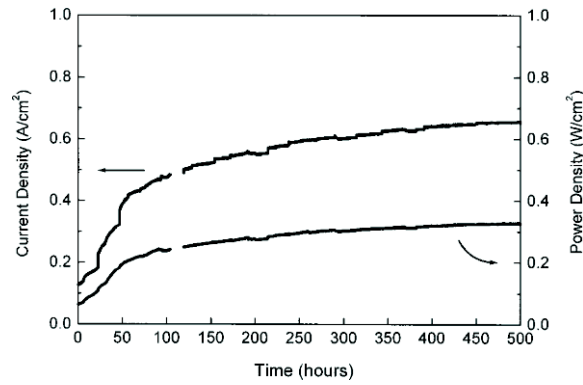


Figure I.16. Suivi de la densité de courant et de la densité de puissance en fonction du temps d'une cellule, composée d'une anode Cu-Ce-Ni-YSZ avec 80 % de Cu et 20 % de Ni, fonctionnant à 800°C et 0,5 V sous CH₄ pur [Kim 2002].

Par la suite, le cermet Ni-ScSZ s'est montré efficace en fonctionnement sous méthane très faiblement humidifié à haute température. Aucune dégradation des performances n'a été observée à 1000°C pour un faible ratio vapeur d'eau / carbone (S/C) [Ukai 2000]. Le cermet Ni-ScSZ présente l'avantage de posséder de plus petites particules de nickel déposées à la surface de ScSZ après réduction, en comparaison avec le cermet Ni-YSZ [Mori H. 2003]. Ceci lui confère une activité catalytique du vaporeformage plus importante. Une étude comparative des performances des deux cermets, Ni-YSZ et Ni-ScYZ, a été réalisée à 1000°C et 1 A.cm⁻² sous CH₄ humidifié à 3 %. Les performances de l'anode Ni-ScSZ sont stables pendant 250 h, alors que le cermet Ni-YSZ se dégrade rapidement sous l'effet du carbone [Sumi 2004]. Il a été montré qu'une cellule intégrant une anode Ni-ScSZ peut fonctionner de façon stable sous CH₄ / 3 % H₂O à 900°C pendant plus de 150 h, mais une diminution de la température de fonctionnement et de la densité de courant se révèle néfaste et favorise le dépôt de carbone [Gunji 2004]. Plus récemment, le vaporeformage et le reformage à sec du méthane ont été étudiés dans le cas des deux cermets cités précédemment. Ni-ScSZ présente toujours des performances plus intéressantes en terme de stabilité à haute température [Sumi 2010]. Plus récemment, une anode Ni_{1-x-y}Cu_xMg_yO-SDC a été élaborée par imprégnation et co-précipitation [Phongaksorn 2009]. L'utilisation des différents matériaux a été justifiée avec un taux de conversion satisfaisant du CH₄ à 750°C (75 % avec S/C = 2 et 3 % de cuivre). Ainsi, l'usage de la cérine dopée permet un fonctionnement de la cellule à température intermédiaire (550 – 750°C), Ni-Cu permet d'améliorer la résistance au craquage et la tolérance au soufre, et MgO réduit le risque d'agglomération pendant la réduction, augmente l'activité de Ni-Cu et stabilise la cérine dopée. L'effet du taux d'humidification sur l'activité catalytique du cermet Ni-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (Ni-CZO) a été étudié pour le reformage interne du

méthane [Prasad 2012]. La diminution des performances à haut taux S/C ($S/C = 1$ ou 2) n'est pas due à la ré-oxydation du nickel ni à la formation de carbone mais à l'agglomération des particules de nickel. A faible taux S/C, le cermet Ni-CZO présente une activité plus importante vis-à-vis du reformage que le cermet Ni-CGO. Le cermet Ni-CZO possède, en effet, une concentration plus importante de nanoparticules de nickel, et le support CZO, une réduction et des énergies d'activation moins importantes. L'étude a ainsi permis d'éclaircir le fait que le choix du support anodique doit être fait avec attention et que les performances électrochimiques de la cellule dépendent de sa microstructure.

Une troisième approche est basée sur le remplacement partiel ou total de la zircone dopée YSZ par d'autres matériaux de structure de type pérovskite. Des anodes basées sur le cermet Ni-YSZ intégrant des composés de type fluorine SmPrCeZrO ou pérovskite LaPrMnCrO , et révélant une activité stable pour le reformage du méthane à température intermédiaire, ont été élaborées. L'ajout de platine et de ruthénium à ces composés augmente la surface active de conversion et améliore la résistance au craquage [Sadykov 2010]. Les composés LaPrMnCrO (50 pds%) + Ni-YSZ (50 pds%) dopés au ruthénium ont montré de très bonnes performances en conversion du méthane à température intermédiaire (75 % à 650°C sous 20 % de CH_4 et 40 % de H_2O dans l'argon) mais sur de très courtes durées de contact (20 ms) [Mezentseva 2010]. D'autres formes de cermet ont été étudiées pour le reformage d'hydrocarbures, et plus particulièrement du méthane. Les chromites de lanthane de type pérovskite dopées au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, dérivés des composés LaCrO_3 généralement utilisés en tant qu'interconnecteurs, présentent une activité catalytique intéressante pour l'oxydation électrochimique de l'hydrogène [Vernoux 1997]. Ce matériau dopé au ruthénium $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$ a fait également l'objet d'études de catalyse et s'est montré très prometteur pour la conversion du méthane [Sauvet 2001].

I.4.3. Architectures innovantes

Pour une utilisation directe des hydrocarbures et plus particulièrement du méthane, la seconde stratégie consiste à développer une architecture innovante permettant l'intégration d'un reformeur au sein de la cellule. La plupart des architectures mises au point sont basées sur l'élaboration d'une couche de catalyseur présentant une forte activité pour le reformage d'hydrocarbures. L'intérêt de cette couche est de découpler les fonctions électro-catalytiques de l'anode. Cela permet d'éviter la formation de carbone à la surface de l'anode et d'améliorer les performances de la cellule. En effet, CO et H_2 sont électrochimiquement plus

actifs que CH_4 . Plusieurs études ont montré l'efficacité d'une couche de catalyseur pour un fonctionnement sous hydrocarbures [Shao 2005, Zhan 2005, Zhan 2006a]. Pour rester dans le contexte de la thèse, l'étude bibliographique portera principalement sur les résultats des tests de fonctionnement réalisés sous méthane sec ou faiblement humidifié dans le cas du cermet Ni-YSZ.

Tout d'abord, dans le cas du cermet Ni-YSZ sans couche catalytique, la plupart des études réalisées sous méthane sec ou faiblement humidifié ($\sim 3\%$) montrent un comportement assez semblable de la cellule. La formation de graphite amorphe au niveau des particules de nickel augmente les performances de quelques dizaines de mA, puis celles-ci se dégradent progressivement et irréversiblement [Liu 2003, Sumi 2004, Mallon 2005] (Fig. I.17).

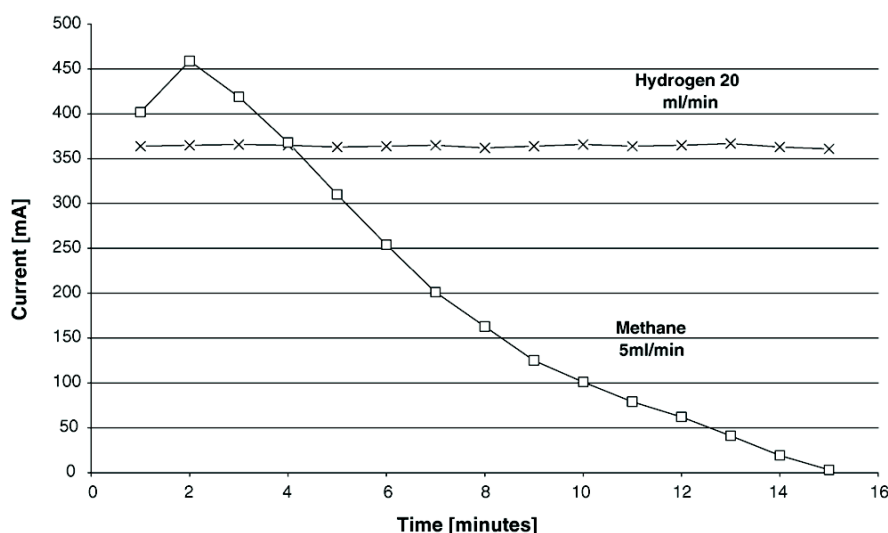


Fig. I.17. Suivi potentiostatique (0,5 V) du courant en fonction du temps d'une cellule basée sur un cermet Ni-YSZ alimentée en H_2 et en CH_4 faiblement humidifié à 850°C [Mallon 2005].

Dans certaines conditions, le dépôt de carbone peut être évité même sous méthane sec et en l'absence de couche catalytique permettant la conversion de l'hydrocarbure en hydrogène et monoxyde de carbone. Pour des températures de fonctionnement inférieures à 700°C , les cinétiques du craquage sont faibles et permettent un fonctionnement stable sous méthane [Finnerty 1998, Lin 2005]. Mais cela reste valable pour un flux de courant minimum circulant au sein de la cellule [Liu 2003].

D'autre part, il est à noter que, malgré des conditions expérimentales pas toujours identiques (taux d'utilisation différents), les performances sous méthane sont proches de celles sous hydrogène [Koh 2002, Sumi 2004, Lin 2005] (Fig. I.18).

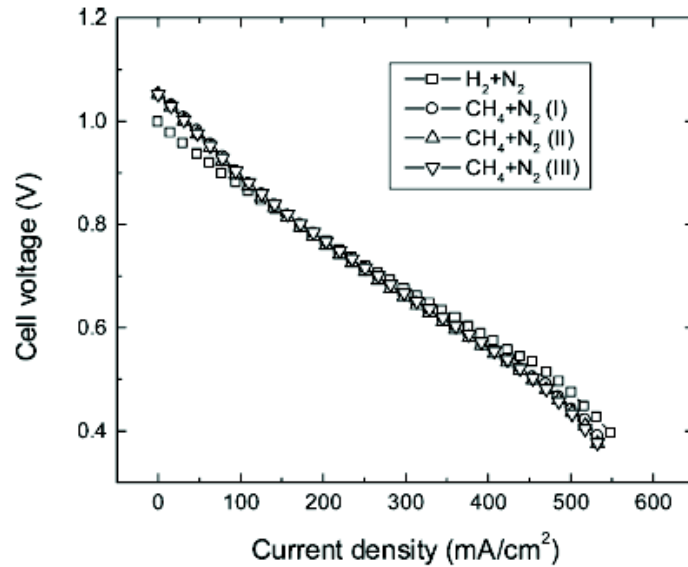


Fig. I.18. Comparaison des performances d'une cellule obtenues sous H_2 et sous CH_4 [Koh 2002].

Pour éviter de travailler dans des conditions spéciales permettant de maintenir un équilibre empêchant la formation de carbone ($T < 700^\circ C, \dots$), l'ajout d'une couche catalytique est une solution. En effet, la formation de carbone peut être supprimée par les ions oxygène réagissant avec le carbone contenu dans les hydrocarbures [Aida 1995, Murray 1999]. De plus, il a été montré que l'ajout d'une telle couche peut augmenter les performances de la cellule en fonctionnement sous hydrocarbures [Shao 2005, Wang 2009].

La cérine est le composé principal que l'on retrouve dans les couches catalytiques déposées sur le cermet Ni-YSZ lors d'un fonctionnement sous méthane [Zhan 2006, Lin 2006, Gaudillère 2010, Toyir 2010]. Ce sont les ions oxygène de la cérine qui réagissent progressivement avec le méthane afin de produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène et qui confère au matériau une bonne résistance à la formation de carbone. La présence d'un métal (iridium, ruthénium, palladium, ...) dans ces couches catalytiques permet d'accélérer cette réaction en agissant sur la rupture des liaisons C-H de CH_4 .

Il est à noter que les études de vieillissement réalisées sous méthane sec ou faiblement humidifié sont peu nombreuses et de durées relativement courtes [Sumi 2004, Liu 2003, Zhan 2006] (Fig. I.19). Un test de fonctionnement à $800^\circ C$ effectué sous plusieurs gaz hydrocarbonés, dont le méthane, montrant la stabilité des performances d'une cellule standard pendant 1000 h a cependant été publié, sans mentionner la nature de la couche catalytique élaborée sur l'anode [Cheekatamarla 2008].

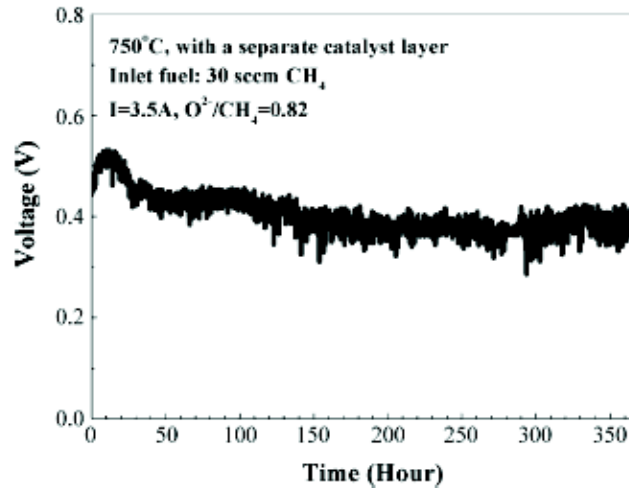


Fig. I.19. Suivi du potentiel d'une cellule de SOFC (Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ, LSM) intégrant une couche catalytique à base de cériine à 750°C sous méthane [Zhan 2006].

Plus récemment, des études ont montré l'efficacité d'une couche catalytique à base de spinelles de CuM₂O₄ [Kang 2008, Pinheiro 2009] et plus particulièrement composée de spinelles nanométriques de Cu_{1,3}Mn_{1,7}O₄ [Jin 2010, Jin 2012] pour le reformage du méthane à 700°C. Les travaux de Wang *et al.* ont également démontré la forte activité du catalyseur Ni-Al₂O₃ pour le vaporeformage du méthane sans additif à 750-850°C [Wang 2009, Wang 2010].

Pour conclure, il paraît judicieux de souligner les points importants que doit comporter une étude sur le fonctionnement d'une cellule de SOFC sous méthane et sous hydrocarbures de façon générale. Pour être significatifs, les résultats doivent mettre en évidence un fonctionnement stable de la cellule sur plusieurs milliers d'heures, avec un taux d'utilisation du combustible optimisé et sans ajout d'additif pour des performances satisfaisantes de l'ordre de 0,5 - 1 W.cm⁻².

Références bibliographiques

- Abraham F., Boivin J. C., Mairesse G., Nowogroski G., *Solid State Ionics*, 40/41, (1990), 934-937.
- Aida T., Abudala A., Ihara M., Komiyama H., Yamada K., in Proceedings 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (eds Dokiya M., Yamamoto O., Tagawa H., Singhal S. C.), Electrochemical Society, Pennington, (1995), 801-809.
- Badwal S. P. S., *Solid State Ionics*, 52, (1992), 23-32.
- Badwal S. P. S., Ciacchi F. T., Rajendran S., Drennan J., *Solid State Ionics*, 109, (1998), 167-186.
- Barison S., Fabrizio M., Mortalò C., Antonucci P., Modafferi V., Gerbasi R., *Solid State Ionics*, 181 (5-7), (2010), 285-291.
- Beekmans N. M., Heyne L., *Electrochimica Acta*, 21, (1976), 303-310.
- Boaro M., Modafferi V., Pappacena A., Llorca J., Baglio V., Frusteri F., Frontera P., Trovarelli A., Antonucci P. L., *Journal of Power Sources*, 195 (2), (2010), 649-661.
- Boulc'h F., Dessemond L., Djurado E., *Solid State Ionics*, 154-155, (2002), 143-150.
- Boulfrad S., Influence de la nanostructure sur les propriétés électriques et la stabilité de zircons à l'état massif, Thèse Grenoble INP, (2007).
- Bucko M. M., *Journal of the European Ceramic Society*, 24, (2004), 1305-1308.
- Butler E. P., Slotwinski R. K., Bonanos N., Drennan J., Steele B. C. H., in: Claussen N., Ruhle R. (Eds.), Science and Technology of Zirconia II, *The American Ceramic Society*, Westerville, (1984), 572.
- Catlow C. R. A., *Solid State Ionics*, 12, (1984), 67-73.
- Cheekatamarla P. K., Finnerty C. M., Cai J., *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, (2008), 1853-1858.
- Chen K., Lu Z., Ai N., Chen X., Hu J., Huang X., Su W., *Journal of Power Sources*, 167, (2007), 84-89.

Chinda P., Chanchaona S., Brault P., Weshsatol W., *The European Physical Journal Applied Physics*, 54 (2), (2011), 23405-23420.

De Souza S., Visco S. J., De Jonghe L. C., *Solid State Ionics*, 98, (1997), 57-61.

Dees D. W., Claar T. D., Easler T. E., Fee D. C., Mrazek F. C., *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (9), (1987), 2141-2146.

Diethelm R., Schmidt M., Honegger K., Batawi E., *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Honolulu, edited by S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1999), 60.

Diethelm R., Batawi E., Honegger K., in: A. McEvoy (Ed.), *Proceedings of the Fourth European Fuel Cell Forum*, Lucerne, Switzerland, (2000), 183-191.

Diethelm S., Van Herle J., *Journal of Power Sources*, 196 (17), (2011), 7355-7362.

Djurado E., Boulc'h F., Dezanneau G., Bouvier P., *Journal of Physical Chemistry B*, 107, (2003), 8321-8326.

Feighery A. J., Irvine J. T. S., *Solid State Ionics*, 121, (1999), 209-216.

Fergus J. W., *Journal of Power Sources*, 162, (2006), 30-40.

Finnerty C. M., Coe N. J., Cunningham R. H., Ormerod R. M., *Catalysis Today*, 46, (1998), 137-145.

Fleig J., Tuller H. L., Maiera J., *Solid State Ionics*, 174, (2004), 261-270.

Garbayo I., Tarancón A., Santiso J., Peiró F., Alarcón-Lladó E., Cavallaro A., Gràcia I., Cané C., Sabaté N., *Solid State Ionics*, 181, (2010), 322-331.

Gaudillère C., Vernoux P., Mirodatos C., Caboche G., Farrusseng D., *Catalysis Today*, 157 (1-4), (2010), 263-269.

Georges S., Goutenoire F., Altorfer F., Sheptyakov D., Fauth F., Suard E., Lacorre P., *Solid State Ionics*, 161, (2003), 231-241.

Gibson I. R., Dransfield G. P., Irvine J. T. S., *Journal of the European Ceramic Society*, 18, (1998), 661-667.

Girona K., Modélisation et validation expérimentale du comportement électrochimique d'une pile à combustible SOFC en reformage interne de biocombustibles, Thèse Grenoble INP, (2009).

Gmucova K., Hartmanova M., Kundracik F., *Ceramics International*, 32, (2006), 105-109.

Godfrey B., Foger K., in: H. Yokokawa, S.C. Singhal (Eds.), *Proceedings of the Seventh International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, PV 2001-16, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (2001), 120.

Gödicke M., Michel B., Onliukas A., Bohac P., Sasaki K., Gauckler L. J., Heinrich H., Schwander P., Kosterz G., Hofmann H., Frai O., *Journal of Materials Science*, 9, (1994), 1228-1232.

Goodenough J. B., *Solid State Ionics*, 94, (1997), 17-25.

Gorte R. J., Park S., Vohs J. M., Wang C., *Advanced Materials*, 12 (19), (2000), 1465-1469.

Gorte R. J., Kim H., Vohs J. M., *Journal of Power Sources*, 106, (2002), 10-15.

Grove W. R., "On a Gaseous Voltaic Battery", *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. XXI, (1842), 417-420.

Gunji A., Wen C., Otomo J., Kobayashi T., Ukai K., Mizutani Y., Takahashi H., *Journal of Power Sources*, 131, (2004), 285-288.

Guo X., *Computational Materials Science*, 20, (2001), 168-176.

Guo X., Maier J., *Journal of the Electrochemical Society*, 148, (2001a), 121.

Hamedani H. A., Dahmen K.-H., Li D., Peydaye-Saheli H., Garmestani H., Khaleel M., *Materials Science and Engineering*, B 153, (2008), 1-9.

Hammou A., Solid Oxide Fuel Cells, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Edited by Heinz Gerischer and Charles W. Tobias, 2, (1992), 87-139.

Hayashi H., Kanoh M., Quan C., Inaba H., Wang S., Dokiya M., Tagawa H., *Solid State Ionics*, 132, (2000), 227-233.

He H., Vohs J. M., Gorte R. J., *Journal of the Electrochemical Society*, 150, (2003), A1470-A1475.

- Holtappels P. *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, (1999), 2673-2676.
- Huang K., Feng M., Goodenough J. B., Schmerling M., *Journal of the Electrochemical Society*, 143, (1996), 3630-3636.
- Huang P. N., Petric A., *Journal of the Electrochemical Society*, 143, (1996), 1644-1648.
- Huang T.-J., Wu C.-Y., Wang C.-H., *Fuel Processing Technology*, 92 (8), (2011), 1611-1616.
- Iharada T., Hammouche A., Fouletier J., Kleitz M., Boivin J. C., Mairesse G., *Solid State Ionics*, 48, (1991), 257-265.
- Inaba H., Tagawa H., *Solid State Ionics*, 83, (1996), 1-16.
- Jafarian S. M., Haseli P., Karimi G., *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (11), (2010), 946-961.
- Jiang N. X., Wachsman E. D., Jung S. H., *Solid State Ionics*, 150, (2002), 347-353.
- Jin C., Yang C. H., Zhao F., Coffin A., Chen F., *Electrochemistry Communications*, 12, (2010), 1450–1452.
- Jin C., Yang C. H., Zheng H., Chen F., *Journal of Power Sources*, 201, (2012), 66-71.
- Joo J. H., Choi G. M., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1053-1057.
- Joshi A. V., Steppan J. J., Taylor D. M., Elangovan S., *Journal of Electroceramics*, 13, (2004), 619-625.
- Kang K. S., Kim C. H., Cho W. C., Bae K. K., Woo S. W., Park C. S., *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, (2008), 4560–4568.
- Kang I., Carstensen H.-H., Dean A. M., *Materials Science Forum*, 638-642, (2010), 1118-1124.
- Kenjo T., Nishiya M., *Solid State Ionics*, 57, (1992), 295–302.
- Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A., *Solid State Ionics*, 174, (2004), 135-149.
- Kilner J. A., Brook R. J., *Solid State Ionics*, 6, (1982), 237-252.

- Kim J.-W., Virkar A. V., Fung K.-Z., Mehta K., Singhal S. C., *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (1), (1999), 69-78.
- Kim H., Park S., Vohs J. M., Gorte R. J., *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (7), (2001), A693-A695.
- Kim H., Lu C., Worrell W. L., Vohs J. M., Gorte R. J., *Journal of the Electrochemical Society*, 149, (2002), A247-A250.
- Kim S. M., Son J. W., Lee K.-R., Kim H., Kim H.-R., Lee H.-W., Lee J.-H., *Journal of Electroceramics*, 24, (2010), 153–160.
- Kim H.-R., Kim J. C., Lee K.-R., Ji H. I., Lee H.-W., Lee J.-H., Son J. W., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, (2011), 6133–6137.
- Klein J. M., Bultel Y., Georges S., Pons M., *Chemical Engineering Science*, 62, (2007), 1636-1649.
- Klein J. M., Bultel Y., Georges S., Pons M., *Electrochemical Society Transactions*, 7 (1), (2007a), 1419.
- Kofstad P., *Proceedings of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, edited by B. Thorstensen, European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, (1996), 479.
- Koh J.-H., Yoo Y.-S., Park J.-W., Lim H. C., *Solid State Ionics*, 149, (2002), 157-166.
- Kosacki I., Gorman B., Anderson H. U., in: Ramanarayanan T. A., Worrell W. L., Tuller H. L., Kandkar A. C., Mogensen M., Gopel W. (Eds.), *Ionic and Mixed Conductors*, Vol. III, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1998), p. 631.
- Kosacki I., Suzuki T., Petrovsky V., Anderson H. U., *Solid State Ionics*, 136-137, (2000), 1225-1233.
- Kosacki I., Rouleau C. M., Becher P. F., Bentley J., Lowndes D. H., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1319-1326.
- Kostogloudis G. C., Ftikos C., *Solid State Ionics*, 126 (1-2), (1999), 143-151.
- Kostogloudis G. C., Tsiniarakis G., Ftikos C., *Solid State Ionics*, 135 (1-4), (2000), 529-535.

- Lachaize J., Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à piles à combustibles (PAC) destinés à la traction, Thèse Toulouse INP, (2004).
- Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O., Retoux R., Laligant Y., *Nature*, 404, (2000), 856-858.
- Lanzini A., Leone P., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (6), (2010), 2463-2476.
- Laycock C. J., Staniforth J. Z., Ormerod R. M., *Dalton Transactions*, 40 (20), (2011), 5494-5504.
- Lin Y., Zhan Z., Liu J., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1827-1835.
- Lin Y., Zhan Z., Barnett S. A., *Journal of Power Sources*, 158, (2006), 1313-1316.
- Liu J., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 158, (2003), 11-16.
- Lo Faro M., La Rosa D., Frontera P., Antonucci P., Antonucci V., Aricò A. S., *Catalysis Letters*, 136 (1-2), (2010), 57-64.
- Lo Faro M., Stassi A., Antonucci A., Modafferi V., Frontera V., Antonucci P., Aric A. S., *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (16), (2011), 9977-9986.
- Mai A., Haanappel V.A.C., Tietz F., Vinke I. C., Stöver D., in: S.C. Singhal, M. Dokiya (Eds.), *Proceedings of the Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VIII)*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (2003), 525-532.
- Mai A., Haanappel V. A. C., Uhlenbruck S., Tietz F., Stöver D., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1341-1350.
- Mallon C., Kendall K., *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 154-160.
- McIntosh S., Vohs J. M., Gorte R. J., *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3815-3821.
- Mezentseva N., Alikina G., Bunina R., Pelipenko V., Ishchenko A., Smirnova A., Smorygo O., Sadykov V., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1217, (2010), 27-32.
- Minh N. Q., Horne C. R., Liu F., Staszak P. R., Stillwagon T. L., Van Ackeren, J. J., *Proceedings of the 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Hollywood, edited by S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1989), 307.
- Möbius H.-H., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1, (1997), 2-16.

- Mogensen M., Sammes N. M., Tompsett G. A., *Solid State Ionics*, 129, (2000), 63–94.
- Mondal P., Klein A., Jaegermann W., Hahn H., *Solid State Ionics*, 118, (1999), 331-339.
- Mori M., Abe T., Itoh H., Yamamoto O., Takeda Y., Kawahara T., *Solid State Ionics*, 74, (1994), 157-164.
- Mori M., Tompsett G. M., Sammes N. M., Suda E., Takeda Y., *Solid State Ionics*, 158, (2003), 79-90.
- Mori H., Wen C., Otomo J., Eguchi K., Takahashi H., *Applied Catalysis A: General*, 245 (1), (2003), 79-85.
- Murray E. P., Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 110 (3-4), (1998), 235-243.
- Murray E. P., Tsai T., Barnett S. A., *Nature*, 400, (1999), 649-651.
- Nernst W., *Z. Elektrochem.*, 6, (1899), 41-43.
- Novel-Cattin F., Stevens P., Lamy C., Hammou A., Cassir M., *Techniques de l'ingénieur, Piles à combustible*, (2000).
- Park S., Craciun R., Vohs J. M., Gorte R. J., *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (10), (1999), 3603-3605.
- Park S., Vohs J. M., Gorte R. J., *Nature*, 404, (2000), 265-267.
- Park K., Bae G., Bae J., *Proceedings of the 7th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology*, (2009), 851-855.
- Petric A., Huang P., Tietz F., *Solid State Ionics*, 135 (1-4), (2000), 719-725.
- Phongaksorn M., Ismail M., Croiset E., Corbin S., Yoo Y., *ECS Transactions*, 25 (2), (2009), 1975-1984.
- Pinheiro A. L., Pinheiro A. N., Valentini A., *Catalysis Communications*, 11, (2009), 11–14.
- Prasad D. H., Park S. Y., Ji H., Kim H.-R., Son J.-W., Kim B.-K., Lee H.-W., Lee J.-H., *Applied Catalysis A: General*, 411-412, (2012), 160-169.
- Ralph J. M., Rossignol C., Kumar R., *Journal of the Electrochemical Society*, 150, (2003), 1518-1522.

- Rivera A., Santamaria J., Leon C., *Applied Physics Letters*, 78, (2001), 610-612.
- Ruiz de Larramendi I., Lamas D. G., Cabezas M. D., Ruiz de Larramendi J. I., Walsøe de Reca N. E., Rojo T., *Journal of Power Sources*, 193 (2), (2009), 774-778.
- Sadykov V. A., Mezentseva N. V., Bunina R. V., Alikina G. M., Lukashevich A. I., Zaikovskii V. I., Bobrenok O. F., Irvine J., Vasylyev O. D., Smirnova A. L., *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7, (2010), 0110051-0110056.
- Sammes N. M., Tompsett G. A., Nafe H., Aldinger F., *Journal of the European Ceramic Society*, 19, (1999), 1801-1826.
- Sauvet A.-L., Fouletier J., *Journal of Power Sources*, 101, (2001), 259-266.
- Shao Z. P., Haile S. M., Ahn J., Ronney P. D., Zhan Z., Barnett S. A., *Nature*, 435, (2005), 795-798.
- Shiratori Y., Ijichi T., Oshima T., Sasaki K., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (15), (2010), 7905-7912.
- Siebert E., Hammouche A., Kleitz M., *Electrochimica Acta*, 40 (11), (1995), 1741-1753.
- Singhal S. C., *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Honolulu, edited by S. C. Singhal and M. Dokiya, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1999), 39.
- Singhal S. C., *Materials Research Society Bulletin*, 25, (2000), 16-21.
- Skarmoutsos D., Tsoga A., Naoumidis A., Nikolopoulos P., *Solid State Ionics*, 135, (2000), 439-444.
- Steele B. C. H., *Journal of Materials Science*, 36, (2001), 1053-1068.
- Stevenson J. W., Armstrong T. R., Weber W., *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Yokohama, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1995), 454.
- Su C., Ran R., Wang W., Shao Z., *Journal of Power Sources*, 196 (4), (2011), 1967-1974.
- Sumi H., Ukai K., Mizutani Y., Mori H., Wen C. J., Takahashi H., Yamamoto O., *Solid State Ionics*, 174, (2004), 151-156.

- Sumi H., Lee Y.-H., Muroyama H., Matsui T., Eguchi K., *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (8), (2010), B1118-B1125.
- Suzuki M., Sasaki H., Ootoshi S., Kajimura A., Ippommatsu M., *Solid State Ionics*, 62, (1993), 125–130.
- Takeguchi T., Kikuchi R., Yano T., Eguchi K., Murata K., *Catalysis Today*, 84, (2003), 217–222.
- Tietz F., *Ionics*, 5, (1999), 129-139.
- Tikhonova L. A., Samal G. I., Zhuk P. P., Tonoyan A. A., Vecher A. A., *Inorganic Materials*, 26, (1990), 149.
- Toyir J., G  lin P., Belatel H., Kaddouri A., *Catalysis Today*, 157 (1-4), (2010), 451-455.
- Trovarelli A., *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 38, (1996), 439-520.
- Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 93, (1997), 207–217.
- Tsai T., Barnett S. A., *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Aachen, edited by U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1997), 368.
- Tsoga A., Gupta A., Naoumidis A., Nikolopoulos P., *Acta Materialia*, 48 (18-19), (2000), 4709-4714.
- Tuller H. L., *Solid State Ionics*, 131, (2000), 143-157.
- Ukai K., Mizutani Y., Kume Y., Yamamoto O., *Proceedings of the 9th Symposium on SOFCs*, Japan (extended abstracts), vol.119, (2000).
- Venancio S. A., De Miranda P. E. V., *Scripta Materialia*, 65 (12), (2011), 1065-1068.
- Verkerk M. J., Middelhuis B. J., Burggraaf A. J., *Solid State Ionics*, 6, (1982), 159-170.
- Vernoux P., Guindet J., Gehain E., Kleitz M., in: Stimming U., Singhal S. C., Tagawa H., Lehnert W. (Eds.), *Proceedings of the 5th International Symposium SOFC Forum, The Electrochemical Society Proceeding Series*, vol. 97-40, Pennington, USA, (1997), 219.

- Vernoux P., Guindet J., Kleitz M., *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (10), (1998), 3487-3492.
- Wang H. B., Xia C. R., Meng G. Y., Peng D. K., *Materials Letters*, 44, (2000), 23-28.
- Wang W., Zhou W., Ran R., Cai R., Shao Z. P., *Electrochemistry Communications*, 11, (2009), 194–197.
- Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z., *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 402–411.
- Wanzenberg E., Tietz F., Kek D., Panjan P., Stöver D., *Solid State Ionics*, 164, (2003), 121-129.
- Yahiro H. , Eguchi Y. , Eguchi K., Arai H. , *Journal of Applied Electrochemistry*, 18, (1988), 527-531.
- Yahiro H., Eguchi K., Arai H., *Solid State Ionics*, 36, (1989), 71-75.
- Yamamoto O., Arati Y., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., *Solid State Ionics*, 79, (1995), 137-142.
- Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., *Ionics*, 4, (1998), 403-408.
- Yasuda I., Matsuzaki Y., Yamakawa T., Koyama T., *Solid State Ionics*, 135, (2000), 381-388.
- Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya M., *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (4), (1991), 1018-1027.
- Zhan Z., Barnett S. A., *Science*, 308, (2005), 844-847.
- Zhan Z., Lin Y., Pillai M., Kim I., Barnett S. A., *Journal of Power Sources*, 161, (2006), 460-465.
- Zhan Z., Barnett S. A., *Journal of Power Sources*, 157, (2006a), 422-429.
- Zhang Y. W., Jin S., Yang Y., Li G. B., Tian S. J., Jia J. T., Liao C. S., Yan C. H., *Applied Physics Letters*, 77, (2000), 3409–3411.
- Zhou X. D., Scarfino B., Anderson H. U., *Solid State Ionics*, 175 (1-4), (2004), 19-22.
- Zizelman J., Botti J., Tachtler J., Strobl W., *Automotive Engineering International*, (2000),

14-20.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation de couches minces d'électrolyte 8YSZ

Introduction

Les piles à combustible émergent comme étant une technologie crédible pour une production d'énergie propre en alternative aux combustibles fossiles. Deux types de PAC sont largement développés : les PEMFC fonctionnant à basse température, entre 80 et 100°C, et les SOFC fonctionnant à haute température. Il paraît indispensable de développer un dispositif SOFC délivrant de bonnes performances à une température voisine de 700°C. Une telle diminution de la température de fonctionnement réduit le coût du système, augmente sa durabilité et limite la dégradation des composants. De plus, la possibilité d'utiliser plusieurs combustibles (« fuel flexibility ») est maintenue, et l'utilisation de catalyseurs tel le platine, comme dans le cas des PAC fonctionnant à basse température, n'est pas nécessaire. Cependant, la diminution de la température de fonctionnement d'une SOFC induit également l'amplification d'un phénomène limitant les performances : la chute ohmique. Afin de minimiser les chutes ohmiques au sein de l'électrolyte, il est nécessaire de réduire son épaisseur et donc sa résistance [De Souza 1997, Fleig 2004].

Jusqu'à présent, il existe très peu d'études sur l'élaboration, par atomisation électrostatique, de couches minces d'électrolyte YSZ à partir de suspensions [Balachandran (UK) 2001, Wang (Chine) 2008, Park (Corée) 2011] et un nombre restreint à partir d'une solution de précurseurs [Kelder (Pays-Bas) 1994, Chen (Pays-Bas) 1996, Will (Suisse) 2000, Perednis (Suisse) 2005]. Une étude bibliographique sur les techniques de dépôt de couches minces est présentée dans la suite de ce chapitre. La technique d'atomisation électrostatique ou Electrostatic Spray Deposition (ESD), développée au LEPMI et actuellement unique en France, est plus particulièrement détaillée dans ce manuscrit. Nous verrons que cette méthode originale permet l'élaboration de films minces de différentes microstructures allant du poreux au dense en passant par des microstructures réticulées [Neagu 2005, Princivalle 2006, Lintanf 2007, Marinha 2009, Bailly 2012] par modification et optimisation des paramètres techniques et physico-chimiques. Dans ce chapitre, nous présenterons une étude sur le dépôt de couches minces et denses d'électrolyte 8YSZ par ESD sur des substrats poreux de type composite NiO-8YSZ [Förthmann 1997, Buchkremer 1998, Tietz 2000, Basu 2001, Basu 2005]. Des films nanométriques et micrométriques ont été obtenus à partir de solutions de précurseurs et de suspensions, respectivement. Les études microstructurale et structurale sont réalisées par MEB-FEG et DRX.

Les propriétés électriques des films minces déposés sont déterminées à l'aide d'une technique originale d'étalonnage de micro-électrode mise au point au laboratoire [Bailly 2012a] et systématiquement comparées à celles d'un échantillon massif de référence.

II.1. Elaboration et caractérisation microstructurale des couches minces

II.1.1. Techniques de dépôt de couches minces

II.1.1.a. Etude bibliographique

Pour l'élaboration de couches minces, plusieurs techniques sont développées par les groupes de recherche actuels. La technique utilisée doit être adaptée au choix du matériau, à la qualité de film exigée et au budget disponible. Ces procédés peuvent être classés en trois catégories : les procédés « phase vapeur », « phase liquide » et « phase solide en suspension ».

La première catégorie, « phase vapeur », regroupe les méthodes de dépôt physique (PVD) et chimique (CVD) en phase vapeur. La mise en œuvre de ces techniques requiert une chambre sous vide dans laquelle l'atmosphère et les réactions peuvent être contrôlées.

Les techniques PVD mettent en jeu des procédés physiques pour arracher les atomes d'une cible solide ou en fusion, et les transporter en direction du substrat sur lequel a lieu la croissance de la couche. Parmi ces techniques, on retrouve la pulvérisation, l'ablation laser et l'évaporation. La pulvérisation fait appel à l'ionisation d'un gaz noble, typiquement l'argon, afin de générer un plasma d'ions positifs accéléré par une tension en direction de la cible. Les atomes arrachés viennent recouvrir la surface du substrat. Il existe deux types de pulvérisation, la pulvérisation DC pour laquelle une tension négative continue est appliquée entre une cible métallique et le substrat et la pulvérisation RF pour laquelle une tension de type radiofréquence est appliquée entre une cible d'oxyde et le substrat. Des films minces d'électrolyte YSZ de bonne qualité ont pu être élaborés sur anode poreuse grâce à cette technique [Wang 1992, Nagata 2002]. Un traitement thermique post-déposition est cependant nécessaire pour cristalliser et densifier l'électrolyte. Les travaux de La O *et al.* ont permis l'obtention par pulvérisation RF d'un film dense de YSZ sur substrat de Si_3N_4 d'une épaisseur de 115 nm et présentant une taille de grains allant de 6 à 15 nm après un recuit à 600°C sous air pendant 1 h [La O 2004]. La pulvérisation DC a été utilisée pour effectuer le dépôt de couches minces de YSZ sur anode poreuse NiO-YSZ d'épaisseur 7,5 μm . Les couches sont parfaitement denses après un traitement thermique à 1100°C sous air [Kek 2001]. Dans le cas de l'ablation laser, une source laser pulsée irradie la surface de la cible pour évaporer le matériau à déposer. Les films minces de YSZ obtenus à partir de ce procédé sont denses. Des films minces et denses d'une épaisseur de 1 à 2 microns ont été obtenus sur anode poreuse NiO-YSZ à 500-600°C après un recuit à 1200°C sous air pendant 3 h [Hobein 2002]. Un film

dense et adhérent de YSZ a été déposé sur un substrat de $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ à 500°C et recuit à 800°C [Kokai 1992]. La pulvérisation cathodique et l'ablation laser demeurent des techniques chères, en terme d'équipement, et pour lesquelles les vitesses de dépôt sont relativement faibles. Cependant, la morphologie du dépôt, et particulièrement de taille de grains, peut être contrôlée en faisant varier les conditions de dépôt jusqu'à permettre l'obtention de grains de taille nanométrique [Messier 1983]. De plus, les films obtenus sont d'une grande pureté. L'évaporation de matériaux sous vide ne nécessite pas de flux de gaz mais reste une technique difficile à mettre en place et très peu utilisée.

Les techniques CVD mettent en jeu des précurseurs gazeux qui réagissent avec les gaz traversant la chambre sous vide et/ou se décomposent à la surface du substrat exposé pour former le film mince. En dernier lieu intervient la désorption des sous-produits volatiles. Cette technique est très peu sensible à l'état de surface du substrat et permet l'élaboration de couches minces sur substrat poreux [Isenberg 1981]. Ces procédés CVD sont utilisés pour obtenir des films minces, denses et adhérents d'électrolyte d'une épaisseur pouvant aller de un à dix microns. Une étude décrit l'élaboration d'électrolyte mince de YSZ d'une épaisseur de $5\text{ }\mu\text{m}$ sur cermet Ni-YSZ par MOCVD (« Metal Organic Chemical Vapor Deposition ») ($d_g = 2\text{-}6\text{ }\mu\text{m}$) [Garcia 2003]. Un des procédés CVD permet néanmoins la fabrication de films sub-microniques par dépôt de couches mono-atomiques ; ce procédé est connu sous le nom d'ALD (« Atomic Layer Deposition ») [Bernay 2003]. L'EVD, qui fait intervenir un gradient de potentiel électrochimique pour générer la croissance de films d'oxydes, permet de déposer des films d'électrolyte YSZ avec une vitesse de dépôt plus élevée que les méthodes chimiques précédentes ; l'épaisseur obtenue dépend de la température d'élaboration. Des couches minces de YSZ de $0,5$ à $1,5\text{ }\mu\text{m}$ ont été déposées sur substrat poreux d'alumine [Cao 1993]. Tout comme les procédés PVD, les équipements CVD sont onéreux. De plus, l'élaboration, mettant en jeu des réactions haute température et des gaz corrosifs, peut poser problème.

La deuxième catégorie « phase liquide » réunit les procédés mettant en jeu des précurseurs liquides. Les méthodes de déposition par spray représentent la majorité de ces procédés « phase liquide » et consistent à générer un aérosol composé de fines gouttelettes à partir d'une solution de précurseurs. Cet aérosol est ensuite orienté, en direction d'un substrat chauffé, dans certains cas à l'aide d'un champ électrique. Puis les précurseurs se décomposent à la surface du substrat pour ensuite s'étaler et former le film mince. Le spray peut être produit par injection de gaz sous pression ou par application d'une tension entre l'aiguille et le substrat. Plusieurs groupes de recherche ont utilisé ces procédés par spray pour élaborer des

couches minces et denses d'électrolyte YSZ. Parmi eux, Neagu *et al.* ont utilisé l'atomisation électrostatique ou « Electrostatic Spray Deposition » (ESD) [Neagu 2005] au LEPMI, technique mise en œuvre dans la première partie de cette thèse et que l'on détaillera de façon plus approfondie par la suite. L'élaboration de films minces et denses de YSZ de moins de 500 nm d'épaisseur par dépôt par spray est décrite dans la littérature [Perednis 2005]. Des films denses de YSZ de 500 nm ont été déposés par spray pyrosol [Matsuzaki 1999]. Ces techniques ont plusieurs avantages en commun, notamment leur faible coût, leurs nombreux paramètres variables permettant un bon contrôle de la morphologie de la couche déposée, leur mise en œuvre relativement simple et le large choix de précurseurs possible. La catégorie « phase liquide » comprend aussi les techniques de dépôt par trempage (« dip-coating ») [Kim 2005] et par enduction centrifuge (« spin-coating ») faisant appel au procédé sol-gel [Brinker 1992].

Enfin, la troisième catégorie « phase solide en suspension » regroupe les techniques utilisées pour le dépôt de couches d'épaisseurs plus importantes allant du micron à quelques centaines de microns. Pour ces procédés, les solutions colloïdales sont composées d'un ou plusieurs solvants, de dispersants et de liants assurant la stabilité de la poudre céramique en suspension. Les techniques de mise en forme les plus utilisées sont la sérigraphie (« screen-printing ») [Ge 2006], le coulage en bande (« tape-casting ») [Song 2008], le coulage en barbotine (« slip-casting ») et l'électrodéposition cationique [Zou 2011]. Toutes ces technologies sont fiables et rentables mais il est nécessaire d'établir de façon rigoureuse la formulation des encres afin d'en contrôler la stabilité, la viscosité, la dispersion et la taille des particules.

Toutes ces techniques d'élaboration de couches minces se différencient à partir des critères suivants : les matériaux précurseurs et le contrôle de la stœchiométrie, la température du substrat, la vitesse de dépôt, le contrôle de la morphologie des couches minces et le coût lié à la chimie et aux équipements. Les techniques PVD et CVD sont fiables mais se limitent au dépôt de composés de stœchiométrie simple pour des coûts relativement élevés. Les procédés « phase liquide » sont simples, rentables et autorisent un large choix de précurseurs mais requièrent du temps pour l'ajustement des paramètres influençant la microstructure du film déposé. Enfin, les techniques de dépôt par sérigraphie ou coulage en bande sont également très fiables et laissent un large choix de matériaux mais ne permettent pas le dépôt de couches submicroniques. De plus, le retrait associé à la suppression des liants et dispersants lors du traitement thermique réduit la qualité de la densification de la couche déposée.

II.1.1.b. Atomisation électrostatique ou Electrostatic Spray Deposition (ESD)

Parmi les techniques de dépôt qui ont été développées au LEPMI, l'atomisation électrostatique [Neagu 2005] est un procédé qui appartient à la famille des sprays pyrolysés (catégorie « phase liquide »). Il consiste à atomiser une solution en direction d'un substrat chauffé et permet le dépôt de films minces d'épaisseur allant d'une dizaine de nanomètres à quelques dizaines de microns avec des microstructures contrôlées. La formation de l'aérosol est régie par les lois de l'électro-hydrodynamique et son transport s'effectue sous l'effet d'un champ électrique, de quelques kV, appliqué entre la pointe d'une aiguille et la surface du substrat. Grâce à une seringue, l'aiguille est alimentée de façon continue en solution de précurseurs dont le débit est contrôlé par un débitmètre (Fig. II.1).

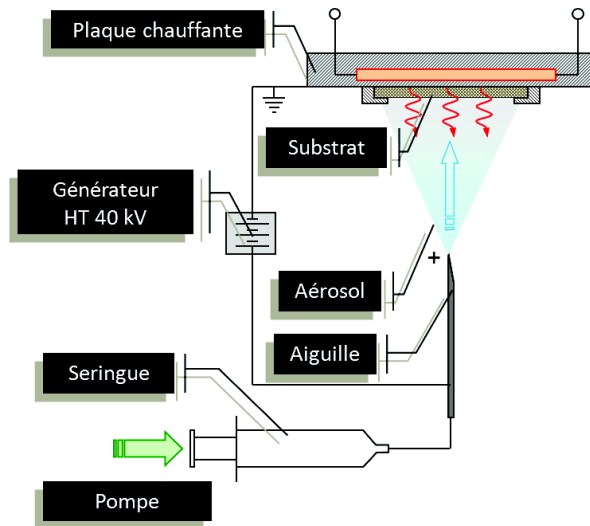


Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental de l'ESD.

L'ESD est un procédé se décomposant en trois étapes : (i) l'atomisation de la solution au niveau de la pointe de l'aiguille, (ii) le transport des gouttes et leur évaporation entre la pointe de l'aiguille et le substrat sous l'effet du champ électrique, et (iii) la formation du dépôt par étalement, décomposition et séchage des gouttes au niveau de la surface du substrat.

(i) L'atomisation

La première étape du procédé est l'atomisation de la solution de précurseurs. Le principe de l'atomisation repose sur deux processus physiques : le premier est lié à des phénomènes électro-hydrodynamiques qui induisent la formation d'un cône stable et d'un jet de liquide, le second est lié à des phénomènes essentiellement hydrodynamiques qui provoquent la fragmentation du jet de liquide en gouttes fortement chargées. Les répulsions

électrostatiques entre les gouttes chargées créent un effet d'extension radiale de l'aérosol (Fig. II.2).

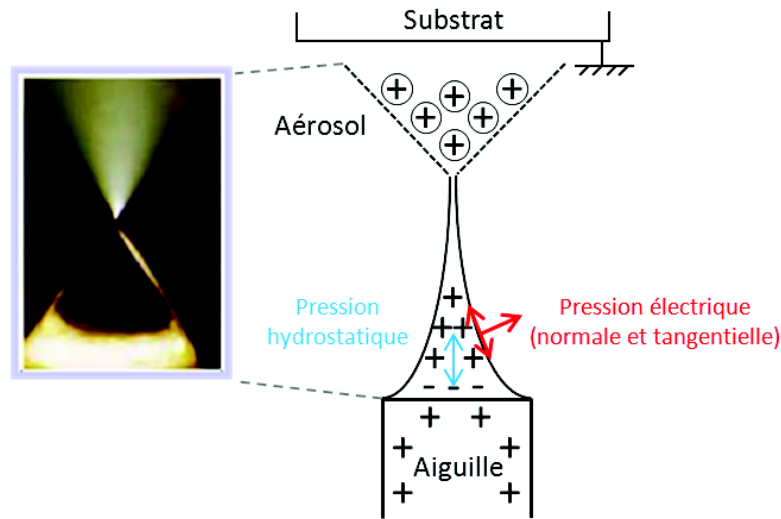


Figure II.2. Extension radiale de l'aérosol.

Lorsqu'une solution est contrainte de passer à travers une aiguille métallique fine connectée à un générateur de tension, un champ électrostatique est généré entre l'aiguille et le substrat relié à la terre et agit sur les ions de la solution. Pour un potentiel positif, les ions positifs migrent à la surface de la solution.

Sous l'effet d'un champ électrique E et d'un débit de solution Q , la charge de surface q induit une force électrostatique F_e vers l'extérieur de la solution en sens opposé à la tension superficielle γ_r . Cela conduit à des instabilités de surface et à une distorsion qui donne une forme conique (cône de Taylor), suivant des mécanismes électro-hydrodynamiques (Fig. II.3).

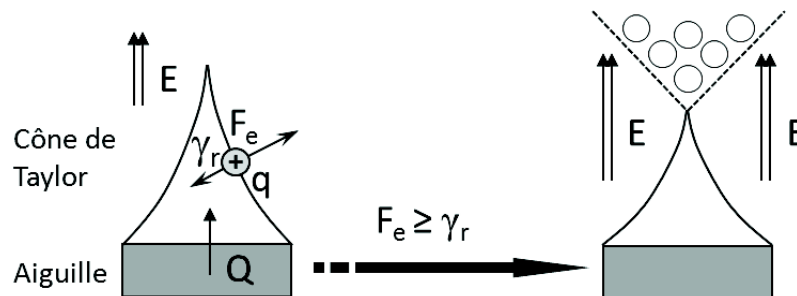


Figure II.3. Mécanismes électro-hydrodynamiques mis en jeu dans le procédé ESD.

(ii) *Le transport des gouttes et l'évaporation*

Le déplacement des gouttes s'effectue sous l'effet du champ électrique. L'évaporation partielle des solvants de la gouttelette est inévitable durant son trajet et dépend fortement de la taille des gouttelettes, de la température du substrat et de la distance à parcourir. Dans le cas où le solvant utilisé est trop volatile et où la température du substrat est trop élevée et/ou la distance aiguille-substrat trop importante, les gouttes viennent impacter le substrat sous la forme de particules solides favorisant alors la formation d'un dépôt rugueux voire poreux (Fig. II.4).

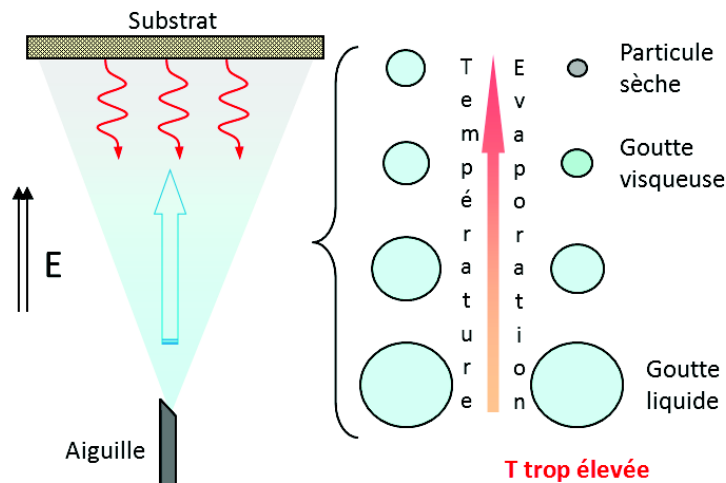


Figure II.4. Transport et évaporation des gouttes de l'aérosol.

(iii) *L'étalement et le séchage des gouttes*

La dernière étape (Fig. II.5), l'impact des gouttes sur le substrat, est primordiale pour le bon contrôle de la microstructure du dépôt. L'étalement est très rapide pour une goutte liquide, beaucoup plus que l'évaporation des solvants. Le séchage, quant à lui, est instantané. Typiquement, nous observons une différence en matière d'épaisseur et de morphologie entre le centre et les bords du dépôt.

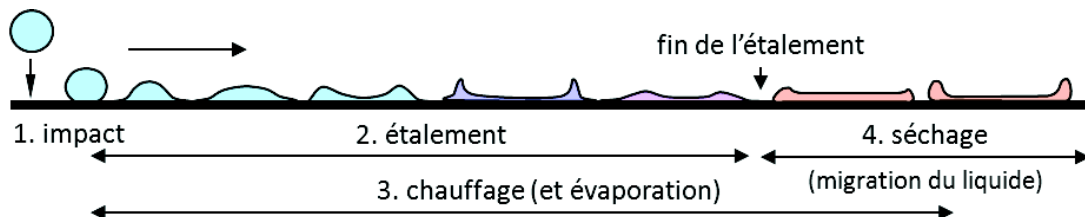


Figure II.5. Impact, étalement et séchage des gouttes sur le substrat.

Pour la formation du dépôt, deux cas se présentent. Dans le cas idéal, l'équilibre entre le solvant qui arrive et le solvant qui s'évapore est atteint. Le dépôt se forme exclusivement par étalement – évaporation – précipitation, et devient, après séchage, parfaitement dense et homogène (Fig. II.6).

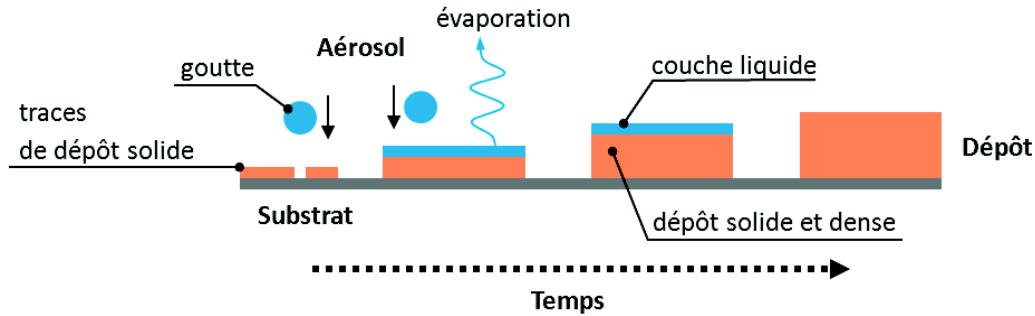


Figure II.6. Croissance d'une couche dense.

Si au contraire, l'équilibre n'est pas atteint, la quantité de solvant qui arrive n'est pas suffisante. Les gouttes sèchent pendant le transport et arrivent sous forme de particules au niveau de la surface du substrat. Ce manque de solvant limite considérablement l'étalement et a pour conséquence la formation d'agglomérats. Cela est dû au phénomène dit d'attraction préférentielle. La rugosité augmente en fonction du temps : une couche poreuse se forme à la surface du substrat (Fig. II.7).

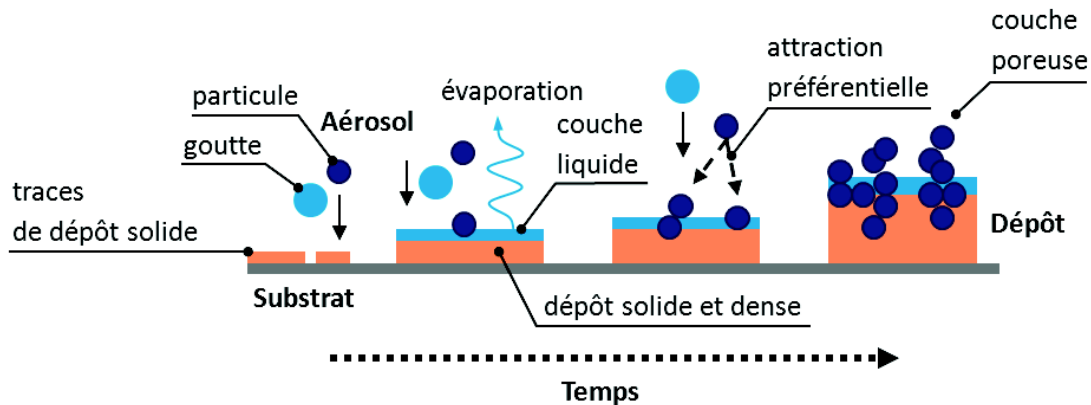


Figure II.7. Croissance d'une couche poreuse.

Le but est donc de maîtriser toutes les étapes de ce procédé. Pour cela, nous agissons sur les paramètres présentés ci-dessous.

(i) Paramètres du procédé

Les paramètres du procédé, qui jouent un rôle essentiel pour le contrôle de la morphologie des couches déposées par ESD, sont principalement la température du substrat, le débit de la solution de précurseurs et la distance aiguille-substrat [Neagu 2006a].

Dans le cadre de sa thèse réalisée au LEPMI en 2005, Roberto Neagu a montré qu'il existait une corrélation entre ces trois paramètres (Fig. II.8) [Neagu 2006b]. La température du substrat doit être ajustée de façon à atteindre l'équilibre entre la quantité de solvant qui arrive et celle qui s'évapore pour élaborer un dépôt dense. Une température trop basse ne permet pas l'évaporation suffisante du solvant : l'excès de solvant présent en surface du dépôt crée des contraintes lors du séchage et entraîne la formation de fissures. Le même phénomène est observé avec un débit trop élevé, la quantité de solvant qui arrive au niveau de la surface du support est trop importante et la formation de fissures lors du séchage est inévitable. Le débit optimal est donc relativement faible : de l'ordre de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$. Selon le même principe, les gouttes ne doivent pas être trop humides à leur arrivée au niveau de la surface du substrat. Pour cela, il faut opter pour une distance aiguille-substrat suffisamment élevée, de l'ordre de 50 mm, qui favorisera l'évaporation de l'excès de solvant.

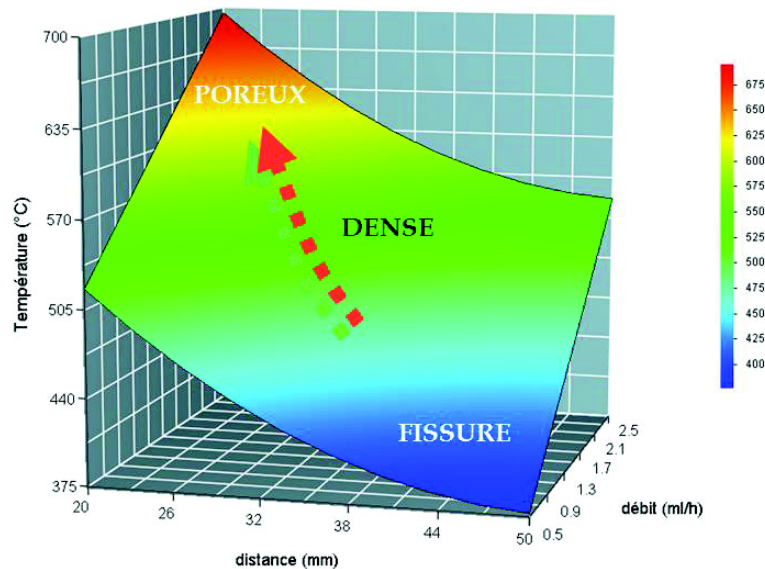


Figure II.8. Représentation de la corrélation existant entre les paramètres du procédé ESD [Neagu 2006].

A l'inverse, lorsque la température du substrat est augmentée, les gouttes arrivent plus sèches et donc plus petites à la surface du substrat, conduisant à un plus faible étalement. Il s'en suit une microstructure poreuse du dépôt par attraction préférentielle. Il en est de même si :

- la distance est augmentée puisque le transport est plus long et favorise l'évaporation des solvants et le séchage plus rapide des gouttes,
- le débit de la solution de précurseurs est diminué car la quantité de matière qui arrive est moins importante et la taille des gouttes est réduite selon la relation de Gañan-Calvo décrite ci-dessous.

La température du substrat, le débit de solution et la distance aiguille-substrat sont donc des paramètres dépendants. En effet, pour conserver les conditions optimales, la modification de l'un d'entre eux nécessite l'ajustement des deux autres.

(ii) Paramètres physico-chimiques

Pour un bon contrôle de la microstructure des dépôts par ESD, il est nécessaire de connaître les propriétés physico-chimiques des sels précurseurs, des solvants et de la solution de précurseurs [Neagu 2006]. Le choix des sels précurseurs est corrélé au choix des solvants puisque la première contrainte est la mise en solution de ces sels dans les solvants.

Cette solution joue un rôle important sur l'étalement et la taille des gouttes et donc sur la microstructure des dépôts en fonction des précurseurs d'une part et des solvants d'autre part. La taille des gouttes est dépendante de la conductivité [Wilhelm 2005] et du débit de la solution de précurseurs selon la relation de Gañan-Calvo (Eq. II.1) [Gañan-Calvo 1997] :

$$d \sim \left(\frac{\rho \cdot \epsilon_0 \cdot Q^3}{\gamma \cdot \sigma} \right)^{1/6} \quad \text{Equation II. 1}$$

où d est le diamètre des gouttes (m), ρ la densité (kg.m^{-3}), ϵ_0 la perméabilité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), Q le débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), γ la tension superficielle (N.m^{-1}) et σ la conductivité électrique de la solution (S.m^{-1}). Le diamètre des gouttes est également fonction du dispositif et peut varier de 10 à 100 μm [Wilhelm 2005, Jaworek 2008]. D'après cette relation, plus la conductivité est faible et le débit est élevé, plus la taille des gouttes sera importante, en considérant des densités et des tensions superficielles similaires.

II.1.1.c. Avantages et inconvénients du procédé ESD

L'ESD présente de nombreux avantages :

- dispositif expérimental simple et peu coûteux,
- dépôts effectués sous air,
- large choix de précurseurs,
- bon contrôle de la morphologie et de la stœchiométrie des couches,
- températures de dépôts relativement faibles,
- bonne reproductibilité.

Un des inconvénients de l'ESD est le nombre important de paramètres à contrôler, non indépendants les uns des autres. Une étude expérimentale systématique des paramètres ESD est donc nécessaire à la bonne compréhension du processus de formation des dépôts.

II.1.2. Elaboration des couches minces par ESD à partir de solutions de précurseurs

Dans cette partie, nous réalisons une étude microstructurale des dépôts d'électrolyte effectués à partir de solutions de précurseurs en fonction des paramètres techniques et physico-chimiques dans le but d'obtenir une couche mince, dense et étanche après un recuit à 800°C sous air pendant 2 h.

II.1.2.a. Méthode expérimentale

Les sels précurseurs utilisés sont l'acétylacétonate de zirconium ($\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ou $\text{Zr}(\text{acac})_4$, 98 %, Fluka Chemika) et le chlorure d'yttrium ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98 %, Riedel-de-Haën). La nature des sels précurseurs va conditionner la température du substrat qui doit être suffisamment élevée pour permettre leur décomposition. Le solvant doit assurer une bonne dissolution des sels. La concentration des sels précurseurs ne doit pas être trop proche de la limite de solubilité afin d'éviter toute précipitation dans la goutte pendant l'évaporation du solvant lors du transport de l'aérosol.

L'acétylacétonate de zirconium est un précurseur adapté pour l'ESD. En effet, l'analyse thermogravimétrique (Fig. II.9) met en évidence la fusion de l'acétylacétonate à partir de 190°C jusqu'à 250°C, température à laquelle le processus de décomposition débute. Il reste donc sous un état liquide visqueux jusqu'à ce que commence sa lente décomposition, de 250 à 500°C. Ce comportement fait de ce précurseur un bon candidat pour des dépôts à température élevée. En effet, le fait que ce précurseur donne des solutions de faible conductivité et la

présence de la phase visqueuse avant décomposition expliquent sa faculté à favoriser la formation de grosses gouttes dans l'aérosol, un bon étalement et la formation de couches denses et homogènes à une température supérieure à 200°C [Neagu 2006]. L'objectif étant de déposer de la zircone yttrée, le chlorure d'yttrium a été choisi comme autre précurseur.

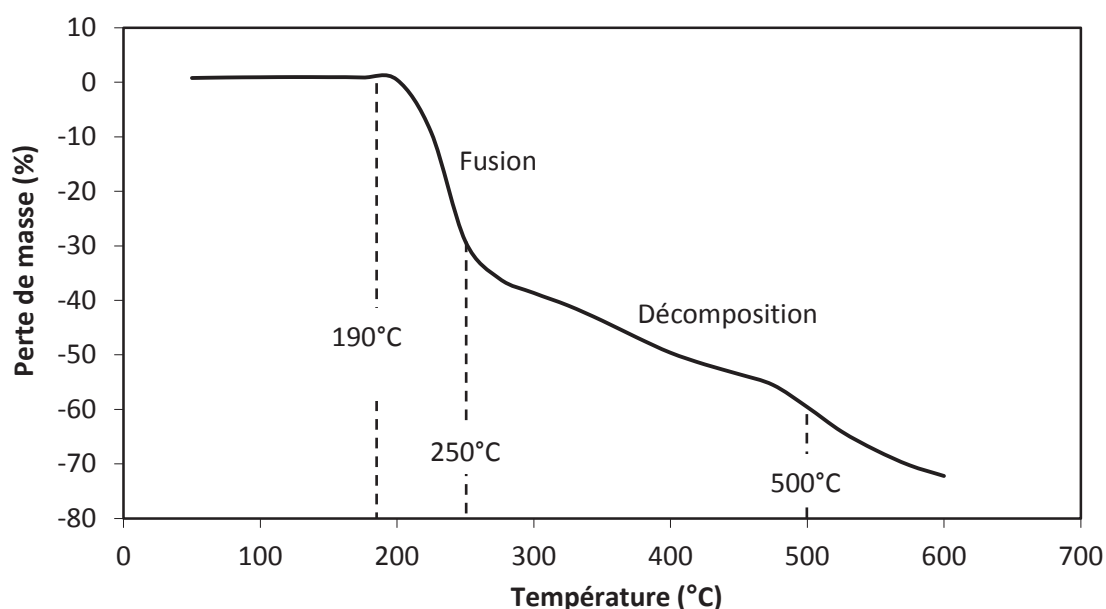


Figure II.9. Analyse thermogravimétrique du précurseur $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$.

L'utilisation de solvants est nécessaire dans la mesure où la solution atomisée doit présenter une tension superficielle relativement faible pour qu'il se forme un aérosol sous l'effet du champ électrique. Les solvants polaires utilisés sont le butyl carbytol (diéthylèneglycol monobutyl éther, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$, 99+%, Acros Organics), noté BC et l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%, Panreac), noté EtOH. Leurs propriétés physico-chimiques sont répertoriées dans le tableau II.1.

Solvants	Conductivité σ (S.cm^{-1})	Tension superficielle γ (mN.m^{-1})	Masse volumique ρ (g.cm^{-3})	Viscosité η (mPa.s^{-1})	Point d'ébullition T_b (°C)
BC	$0,2 \times 10^{-6}$	30	0,955	4,76	231
EtOH	60×10^{-6}	22,3	0,789	1,20	78

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques des solvants polaires.

A. Princivale a démontré que la tension superficielle et la densité de la solution de précurseurs dépendent fortement de la nature des solvants, et que ces paramètres sont moins sensibles à la nature et à la concentration des précurseurs [Princivale 2006].

L'utilisation d'un mélange de solvants permet le contrôle de l'évaporation dans une gamme plus large de température et augmente la solubilité des sels. Lorsque le butyl carbytol est ajouté à l'éthanol, le point d'ébullition du mélange augmente car celui du butyl carbytol est égal à 231°C et la conductivité de la solution de précurseurs diminue conduisant à de plus grosses gouttelettes et par conséquent à un meilleur étalement. L'éthanol est caractérisé par une faible tension superficielle γ , de l'ordre de 0,02 N.m⁻¹, par rapport au butyl carbytol (Tab. II.1). Lors de l'addition de butyl carbytol, cette valeur est augmentée. En effet, la taille des gouttes est dépendante de la conductivité et de la tension superficielle d'après la relation de Kelvin (Eq. II.2) :

$$d \sim \sqrt[3]{\frac{\gamma \cdot \epsilon_0^2}{\sigma^2 \cdot \rho}} \quad \text{Equation II. 2}$$

où d est le diamètre des gouttes (m), γ la tension superficielle (N.m⁻¹), ϵ_0 la permittivité électrique du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), σ la conductivité électrique (S.cm⁻¹) et ρ la masse volumique (g.cm⁻³).

Il faut par conséquent principalement diminuer la conductivité de la solution de précurseurs. En revanche, plus la solution est visqueuse plus l'étalement est difficile ; il est donc préférable de limiter la proportion de butyl carbytol par rapport à celle de l'éthanol, ce dernier ayant une viscosité environ quatre fois plus faible (Tab. II.1). Enfin, la taille des gouttes est liée à la concentration de la solution des précurseurs. En effet, une diminution de la concentration engendre une diminution de la conductivité de la solution de précurseurs et par conséquent une augmentation de la taille des gouttes et de leur étalement sur le substrat, l'objectif étant de déposer des films denses de YSZ.

Les solutions de précurseurs ont été préparées dans les conditions de stœchiométrie requises pour obtenir un film de zircone cubique (ZrO₂)_{0,92}(Y₂O₃)_{0,08}, et leurs propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau II.2. La conductivité électrique des solutions a été mesurée à l'aide d'un radiomètre analytique (SAS XE 100) à 20°C.

Solution	Proportion de solvants (%vol.)	Concentration en sels précurseurs	Conductivité à 20°C	Point d'ébullition
	BC:EtOH	(mol.L ⁻¹)	(mS.cm ⁻¹)	(°C)
S1	50:50	0,1	0,33	154,5
S2	50:50	0,08	0,29	154,5
S3	50:50	0,05	0,18	154,5
S4	40:60	0,05	0,15	139,2
S5	67:33	0,05	0,11	180,5

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques des solutions de précurseurs.

Le substrat, fourni par le centre de recherche de Jülich (Forschungszentrum Jülich), est une anode composite NiO-8YSZ se présentant sous la forme d'une pastille circulaire de 19 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Cette anode poreuse est frittée à 1400°C sous air pendant 2 h. Elle présente, en surface, une couche fonctionnelle de 5 µm plus dense que son cœur afin de réduire la rugosité de surface (Fig. II.10b'). Malgré cette couche fonctionnelle, le dépôt de films minces reste délicat et requiert un état de surface très lisse pour assurer l'obtention d'une microstructure dense et non fissurée. Afin d'éviter les défauts pouvant altérer les propriétés électriques des échantillons (Fig. II.10a et b), un polissage a été réalisé. Les conditions de polissage ont été établies de façon à préserver la couche fonctionnelle. La micrographie II.10d présente l'état de surface du substrat obtenu après 50 min de polissage et révèle une porosité de surface indiquant que la couche dense a été supprimée (Fig. II.10d'). Il est donc nécessaire d'utiliser un temps de polissage inférieur à 50 min. Le temps de polissage optimal est de 30 min (Fig. II.10c), à 150 tr.min⁻¹, sous 2 bars de pression uniaxiale, utilisant un liquide diamanté ¾ µm. Le substrat poli est ensuite fritté à 1350°C sous air pendant 2 h afin de relaxer les contraintes induites par la rectification de la surface, sans impliquer de grossissement des grains.

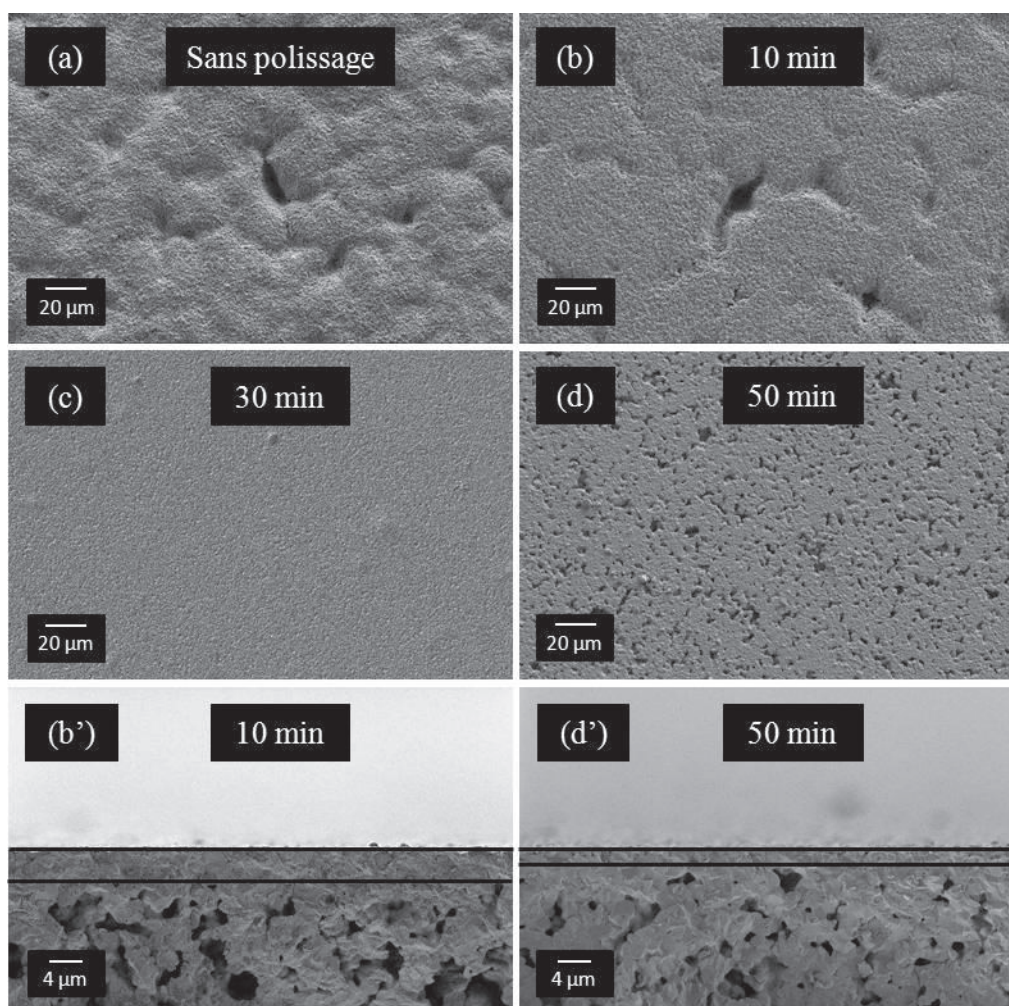


Figure II.10. Micrographies MEB en surface et en coupe du substrat NiO-8YSZ (a) brut et poli pendant (b, b') 10 min, (c) 30 min et (d, d') 50 min.

II.1.2.b. Elaboration et caractérisation microstructurale et structurale

La caractérisation microstructurale des dépôts est réalisée dans cette partie afin de suivre l'influence des paramètres techniques et physico-chimiques suivants : la température du substrat, le débit de la solution, la concentration en précurseurs, la proportion de solvants et le temps de dépôt sur la fabrication d'un film dense de 8YSZ sur NiO-8YSZ.

(i) Influence de la température du substrat

Une étude en température de 345 à 400°C a été réalisée à partir de la solution S1 (Tab. II.2) pour un débit de 0,5 mL.h⁻¹, une distance aiguille-substrat de 47 mm et un temps de dépôt de 1 h. Les micrographies sont présentées dans la figure II.11.

Le contrôle de la taille des gouttelettes est primordial et permet de contrôler la microstructure du dépôt. Ce paramètre dépend principalement de la température du substrat, de la distance de

vol des gouttelettes pendant le transport de l'aérosol entre l'aiguille et le substrat, et également du débit de la solution. A 345°C, nous observons d'importantes fissures (Fig. II.11a). Dans ce cas précis, à basse température et pour un débit de solution important, les gouttes formées sont de grande taille et contiennent un excès de liquide, du fait de la faible évaporation des solvants durant le transport des gouttes. Cette forte quantité de liquide se dépose à la surface du substrat chauffé et induit des contraintes mécaniques lors du séchage. Il en résulte la formation de fissures. Cependant, l'excès de solvant permet un bon étalement des gouttes et la formation d'un film dense, se fissurant lors du séchage. Les parties denses du dépôt sont observables sur la figure II.11a. Ces contraintes disparaissent pour des températures plus élevées. Lorsque la température est supérieure à 390°C (393 et 400°C), l'évaporation des solvants est plus importante et les gouttes formées sont plus petites. L'aérosol est alors constitué d'un mélange de particules sèches et liquides. Ces conditions mènent à la formation d'un dépôt dense mais rugueux. Quelques fissures de taille micronique sont observables, et plus particulièrement autour des excroissances formées par les particules sèches à la surface du substrat (Fig. II.11c et II.11d). Ces fissures ne semblent pas provenir de contraintes mécaniques induites par le séchage rapide d'une quantité trop importante de liquide. Leur origine est différente ; la cause de cette fissuration pourrait être la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'accumulation de matière solide et le reste du film. A 350°C, nous obtenons une morphologie dense et homogène (Fig. II.11b). Cette température semble être un bon compromis entre une température trop élevée menant à une évaporation trop rapide des solvants et une température trop basse conduisant à un excès de solvant contenu dans les gouttes lorsqu'elles atteignent la surface du substrat. La température du substrat a été décrite comme un paramètre primordial [Neagu 2006a]. Il a été démontré que seulement 5 K de différence suffisaient à modifier la taille des gouttes et la morphologie du dépôt [Nguyen 2001].

L'étude de l'influence des paramètres techniques de l'ESD sur la morphologie des dépôts a démontré l'existence d'une corrélation entre ces différents paramètres [Neagu 2006a, Neagu 2006b]. La distance aiguille-distance et la température du substrat sont corrélées. Pour contrer la présence de particules sèches suite à une augmentation de la distance de travail, une diminution de la température est nécessaire pour permettre une évaporation plus lente des solvants. La formation de gouttes contenant une quantité de liquide plus importante est donc favorisée dans ces conditions, et conduit à un étalement de meilleure qualité.

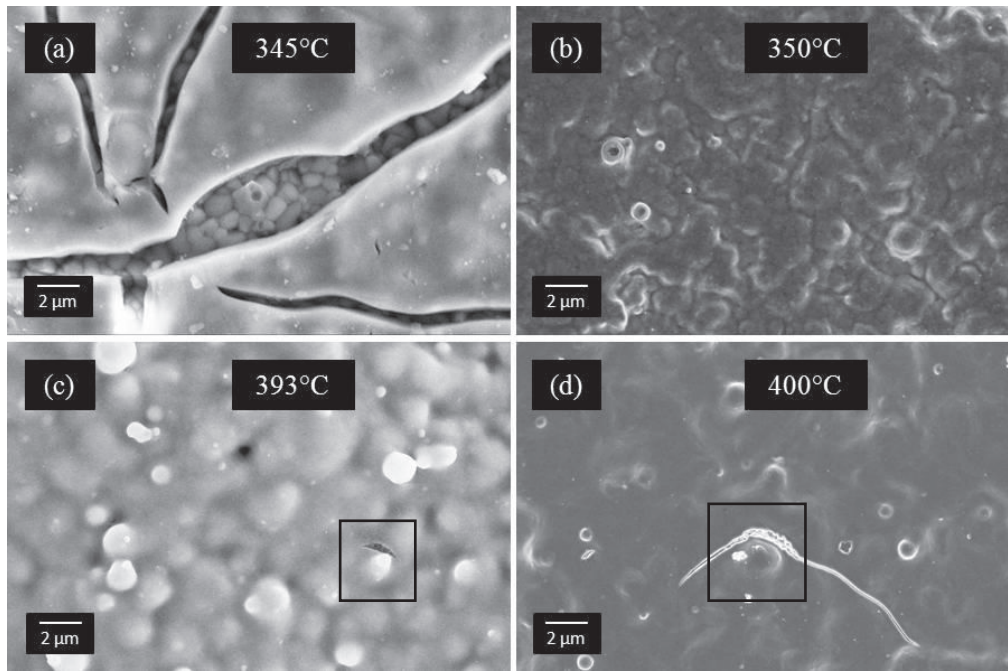


Figure II.11. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir de la solution S1 pour un débit de $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$, une distance aiguille-substrat de 47 mm, un temps de dépôt de 1 h et à différentes températures : (a) 345°C, (b) 350°C, (c) 393°C et (d) 400°C, et recuits à 800°C sous air pendant 2 h.

(ii) Influence du débit de la solution

L'influence du débit de la solution sur la morphologie des dépôts d'électrolyte a été étudiée, dans les mêmes conditions que l'étude précédente (à partir de la solution S1 (Tab. II.2)), pour trois débits différents : 0,25, 0,4 et $0,5 \text{ mL.h}^{-1}$. La température du substrat a été fixée à 400°C, la distance de travail à 47 mm et le temps de dépôt à 1 h. Les micrographies de cette étude sont présentées dans la figure II.12.

D'après la relation de Gañan-Calvo détaillée précédemment (Eq. II.1), le diamètre des gouttelettes est directement lié au débit de la solution de précurseurs. A faible débit ($0,25 \text{ mL.h}^{-1}$), les gouttes formées sont de petite taille et la quantité de solvant n'est pas suffisante pour générer un bon étalement à la surface du substrat. L'accumulation des gouttes contenant très peu de liquide engendre une rugosité de surface (Fig. II.12a). L'augmentation du débit de la solution se traduit donc par l'augmentation de la taille des gouttes, et permet un meilleur étalement et l'obtention d'une couche dense. Cependant, un débit trop élevé peut conduire à l'accumulation d'une quantité trop importante de liquide lors de l'impact des gouttes à la surface du substrat et à une fissuration induite par les contraintes mécaniques

générées lors du séchage. Par conséquent, l'augmentation du débit de 0,25 à 0,5 mL.h⁻¹ conduit effectivement à l'apparition de microfissures (Fig. II.12c).

La micrographie présentée dans la figure II.12b nous permet d'observer une microstructure dense obtenue pour un débit intermédiaire de 0,4 mL.h⁻¹.

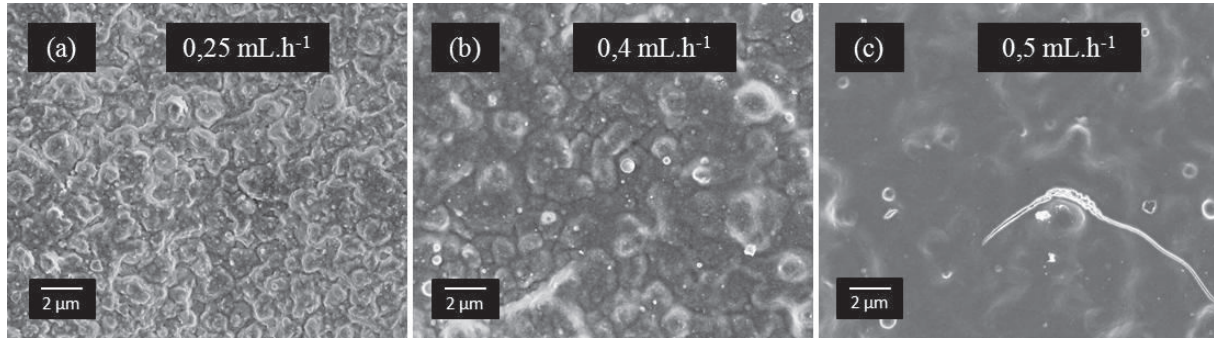


Figure II.12. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir de la solution S1 à une température de 400°C, une distance aiguille-substrat de 47 mm, un temps de dépôt de 1 h et pour différents débits de solution : (a) 0,25 mL.h⁻¹, (b) 0,4 mL.h⁻¹, et (c) 0,5 mL.h⁻¹, et recuits à 800°C sous air pendant 2 h.

(iii) Influence de la concentration de la solution

Les solutions S1, S2 et S3 (Tab. II.2) ont été préparées pour suivre l'évolution de la microstructure du film déposé en fonction de la concentration de la solution. La concentration varie de 0,05 à 0,1 mol.L⁻¹, pour une proportion en solvants de BC:EtOH 50:50. Les autres paramètres ont été fixés à 350°C, 0,4 mL.h⁻¹, 47 mm et 1 h. L'évolution microstructurale de surface est présentée dans la figure II.13.

D'après Wilhelm *et al.* [Wilhelm 2005] et les valeurs de conductivité obtenues (Tab. II.2), une diminution de la concentration en précurseurs induit une diminution de la conductivité électrique de la solution. Gañan-Calvo (Eq. II.1) a démontré que, pour un débit constant (0,4 mL.h⁻¹), la taille des gouttes est proportionnelle à la conductivité électrique à la puissance -1/6, pour des tensions superficielles et densités similaires [Gañan-Calvo 1997]. Une conductivité électrique faible entraîne la formation de gouttes de diamètre plus important, ce qui favorise l'étalement et l'obtention d'un film moins rugueux [Lintanf 2007]. Une faible concentration permet donc l'élaboration d'un film plus homogène en surface (Fig. II.13a), et ceci est dû à une densité plus faible de matière déposée.

Par conséquent, la concentration la plus faible, $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, réduisant la quantité de matière atteignant le substrat, sera choisie. Pour la suite de l'étude, le temps de dépôt est fixé à 2 h pour compenser la perte de matière et conserver une épaisseur d'environ 500 nm.

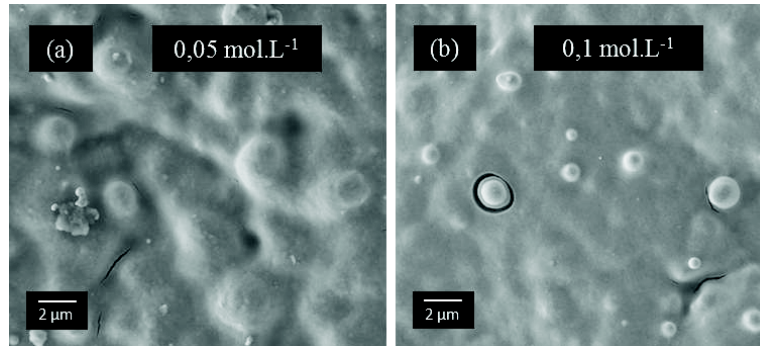


Figure II.13. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à une température de 350°C , une distance aiguille-substrat de 47 mm, un débit de solution de $0,4 \text{ mL.h}^{-1}$ et un temps de dépôt de 1 h, à partir de deux solutions S3 et S1 de concentrations : (a) $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivement, et recuits à 800°C sous air pendant 2 h.

(iv) Influence de la proportion de solvants

L'évolution de la morphologie des films déposés a été observée pour trois proportions différentes de BC:EtOH (50:50, 40:60 et 67:33) à une concentration de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (solutions S3, S4 et S5 (Tab. II.2)). La température du substrat, le débit de la solution, la distance aiguille-substrat et le temps de dépôt ont été fixés à 350°C , $0,4 \text{ mL.h}^{-1}$, 47 mm et 2 h, respectivement. Les micrographies MEB sont présentées dans la figure II.14.

Les propriétés physico-chimiques, tel que le point d'ébullition de la solution, sont des paramètres importants à contrôler (Tab. II.2). Ce dernier est un facteur critique en ce qui concerne l'évaporation des solvants pendant le transport des gouttes et leur étalement à la surface du substrat. Premièrement, selon Wilhelm *et al.* [Wilhelm 2005], la température du substrat doit être supérieure au point d'ébullition du mélange de solvants présent dans la solution afin d'obtenir un film non-fissuré de YSZ. Une quantité de liquide contrôlée assure un bon étalement des gouttes tout en évitant les contraintes mécaniques lors du séchage. Si le point d'ébullition du mélange est bas, par exemple dans le cas du mélange BC:EtOH 40:60, soit 139°C (Tab. II.2), une grande partie des solvants s'évapore pendant le transport des gouttes. L'aérosol est alors majoritairement formé de particules solides qui viennent se déposer à la surface du dépôt comme nous pouvons l'observer sur la figure II.14a. L'hétérogénéité de la surface entraîne alors la formation de fissures (Fig. II.14a). Le point

d'ébullition de l'éthanol étant plus bas que celui du BC, le fait de réduire la proportion de EtOH dans le mélange de solvants doit permettre de limiter le processus d'évaporation. En effet, le nombre de particules sèches déposées diminue (Fig. II.14b et c) quand la proportion de EtOH passe de 60 à 33 %vol. dans le mélange de solvants. L'élaboration d'un film homogène est possible avec un mélange de solvants contenant seulement un tiers d'éthanol (Fig. II.14c).

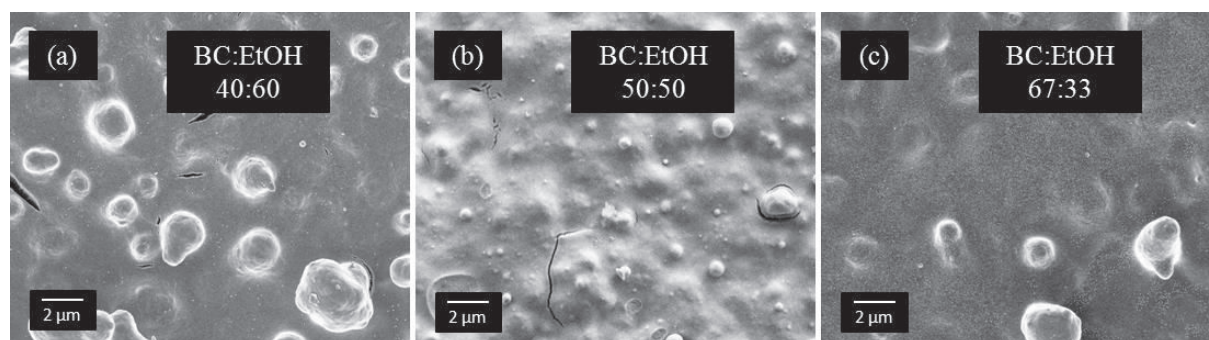


Figure II.14. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à une température de 350°C, une distance aiguille-substrat de 47 mm, un débit de solution de 0,4 mL.h⁻¹ et un temps de dépôt de 2 h, à partir de trois solutions S3, S4 et S5 de concentration 0,05 mol.L⁻¹ et de proportions de solvants BC:EtOH différentes : (a) 40:60 (b) 50:50 et (c) 67:33, et recuits à 800°C sous air pendant 2 h.

Les paramètres techniques et physico-chimiques ont été optimisés indépendamment les uns des autres mais permettent, une fois appliqués ensemble, l'élaboration d'un film mince, dense et homogène d'électrolyte 8YSZ. Ces paramètres sont répertoriés dans le tableau II.3.

Solution	Paramètres de procédé				Paramètres chimiques		Traitement thermique	Microstructure
	Température (°C)	Distance de travail (mm)	Débit (mL.h ⁻¹)	Temps de dépôt (h)	Concentration (mol.L ⁻¹)	Proportion de solvants		
Solution de précurseurs S5	350	47	0,4	2	0,05	BC:EtOH 67:33	800°C 2 h air	dense / microfissures

Tableau II.3. Paramètres optimisés et microstructure résultante du dépôt par ESD élaboré à partir d'une solution de précurseurs.

Les micrographies en surface et en coupe du dépôt élaboré à partir de ces paramètres optimisés (Tab. II.3) sont présentées dans la figure II.15. Malgré ce travail d'optimisation, la microstructure résultante présente quelques microfissures (Fig. II.15a) qui peuvent être la source d'une perte d'étanchéité. L'épaisseur du dépôt a été estimée à 500 nm à partir des observations MEB en coupe (Fig. II.15b).

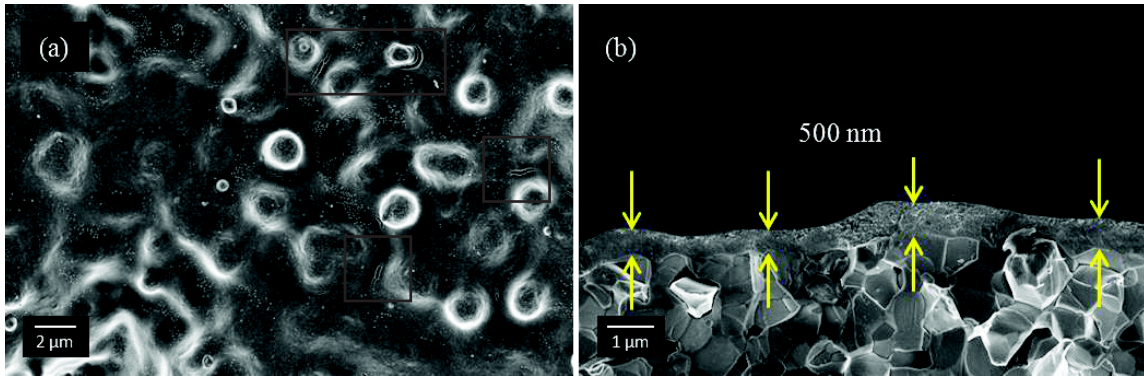


Figure II.15. Micrographies MEB (a) en surface et (b) en coupe du film d'électrolyte déposé par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir de la solution de précurseurs ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) dans les conditions répertoriées dans le tableau II.3 et recuit à 800°C sous air pendant 2 h.

(v) Caractérisation structurale

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD. Les mesures ont été réalisées en incidence rasante ($0,35^\circ$), dans la géométrie de Bragg-Brentano de 25 à 105° en 2θ (avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps de comptage de 8 s) avec une anticathode en Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Les phases cristallines ont été identifiées avec le logiciel EVA (Brucker, EU). La taille moyenne des domaines monocristallins a été évaluée en appliquant la loi de Scherrer corrigée de la résolution expérimentale. L'échantillon caractérisé dans cette partie a été élaboré dans les conditions optimisées (Tab. II.3) et recuit à 800°C sous air pendant 2 h.

Le diffractogramme est présenté dans la figure II.16. L'affinement du profil des phases YSZ et NiO a été effectué à l'aide du programme FullProf (v 1.10). La phase cristalline identifiée pour le dépôt d'électrolyte est la phase cubique, et aucune phase secondaire de symétrie tétragonale ou monoclinique n'a été identifiée. Le profil et la largeur des pics de la phase YSZ révèlent une microstructure très fine. La formule de Scherrer [Warren 1990] a permis d'estimer une valeur moyenne de taille de grains de 12 nm, en considérant la contribution des micro-contraintes comme étant négligeable et sans prendre en compte les effets de l'incidence

rasante. L'oxyde de nickel NiO du substrat est détecté à cause de la faible épaisseur du dépôt 8YSZ. Les pics de la phase NiO sont de plus faible intensité que les pics de la phase YSZ. La contribution de la phase YSZ du substrat est probablement dissimulée dans les pics de la phase YSZ du dépôt dû au plus faible élargissement.

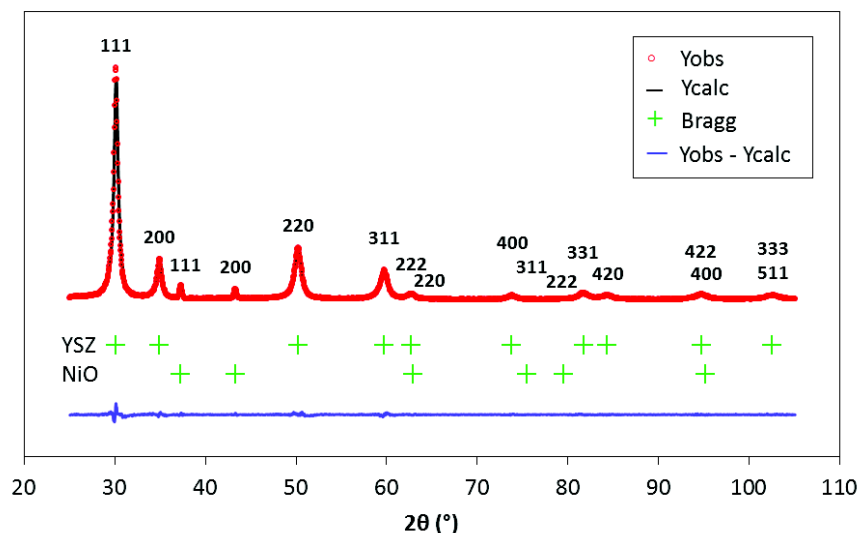


Figure II.16. Diffractogramme des rayons X de la couche mince de 8YSZ déposée par ESD dans les conditions optimisées (Tab. II.3) et recuite à 800°C sous air pendant 2 h.

II.1.3. Elaboration des couches minces par ESD à partir de suspensions

Cette partie est dédiée à l'élaboration de films minces d'électrolyte à partir de suspensions dans le but d'obtenir des couches d'épaisseur plus importante et donc moins sensibles à l'état de surface du substrat poreux. Les observations MEB ont permis de mettre en évidence des défauts de surface traversant la couche active de 5 μm (Fig. II.17). L'utilisation de suspensions, comme une alternative aux solutions de précurseurs, devrait permettre de combler ces irrégularités et d'obtenir une membrane étanche.

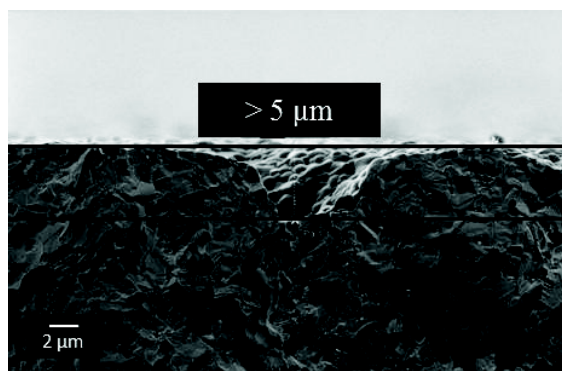


Figure II.17. Micrographie MEB en tranche du substrat NiO-8YSZ mettant en évidence un défaut microstructural de surface traversant la couche active de 5 µm.

II.1.3.a. Méthode expérimentale

Les suspensions ont été préparées à partir de deux poudres (Fig.II.18).

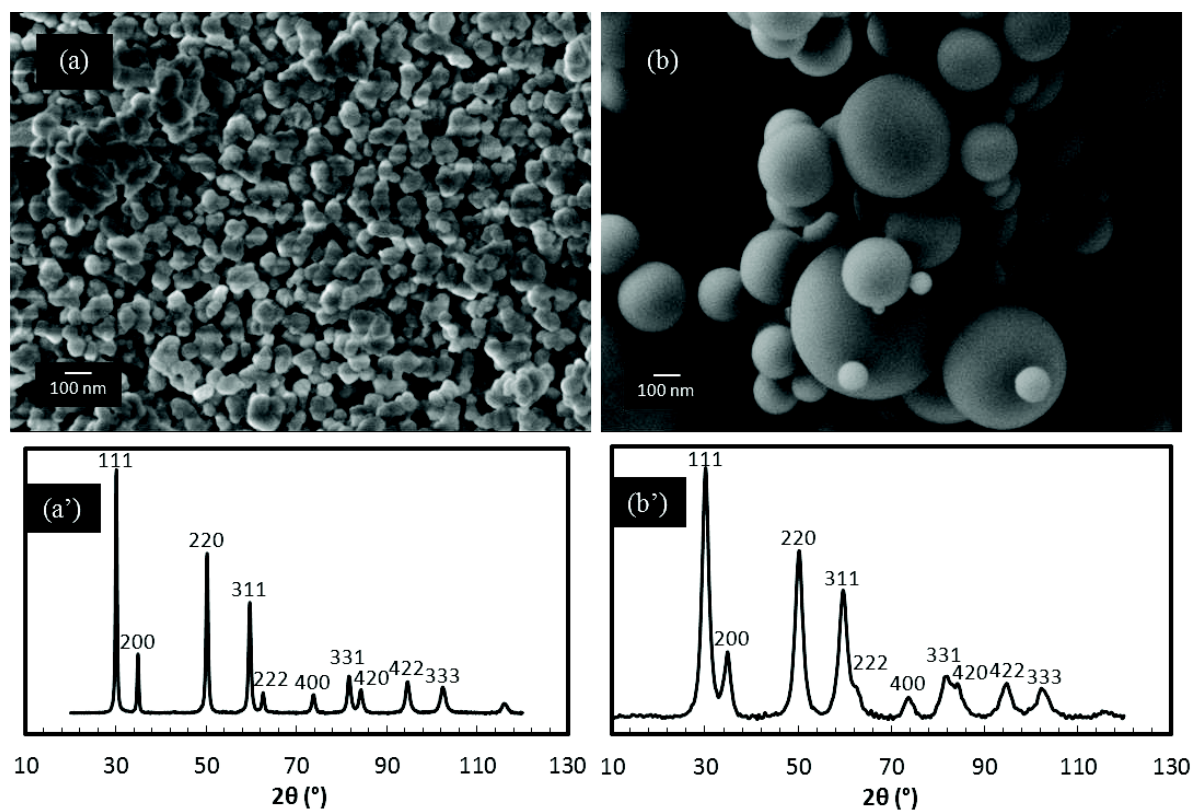


Figure II.18. Micrographies MEB des poudres 8YSZ (a) Tosoh et (b) pyrosol et diffractogrammes correspondants ((a') et (b')).

L'une est une poudre commerciale de zircone yttrée (8 %mol. d'oxyde d'yttrium, Tosoh Corp., Japan). La poudre 8YSZ Tosoh a été utilisée brute et n'a subi aucun broyage ni traitement thermique avant d'être mise en suspension afin d'éviter toute pollution externe. Sa

microstructure a été caractérisée par MEB-FEG (Fig. II.18a) et sa structure cristallographique par DRX (Fig. II.18a'), confirmant la présence de la phase cristalline cubique. La taille moyenne de grains, calculée à partir de la formule de Scherrer [Warren 1990], est de 20 nm. Les suspensions préparées à partir de cette poudre seront appelées « suspensions Tosoh ».

L'autre poudre a été synthétisée au sein du laboratoire par voie pyrosol. Le procédé est fondé sur la pyrolyse d'un aérosol produit par pulvérisation ultrasonore. Il est décrit en trois étapes.

(i) *Formation de l'aérosol*

Lorsqu'un faisceau d'ultrasons est dirigé vers une interface gaz-liquide, il se forme un geyser dont la hauteur est fonction de l'intensité acoustique. Il s'ensuit alors la production d'un aérosol résultant des vibrations engendrées à la surface du liquide. La longueur d'onde de ces vibrations est essentiellement fonction de la fréquence f des ultrasons et des caractéristiques du liquide irradié [Rayleigh 1945]. Le diamètre moyen des gouttes D (cm) est alors donné par la relation de Kelvin (Eq. II.3) :

$$D = \left(\frac{\pi \cdot t}{4 \cdot \delta \cdot f^2} \right)^{1/3} \quad \text{Equation II. 3}$$

avec t la tension superficielle de la solution (N.cm^{-1}), δ la masse volumique de la solution (g.cm^{-3}) et f la fréquence des ultrasons (Hz). Le diamètre moyen des gouttelettes est donc inversement proportionnel à la fréquence ultrasonore à la puissance $-2/3$. La concentration de la solution doit impérativement rester homogène dans le pot de pulvérisation. Ce dernier peut être soumis à un échauffement provenant de la vibration prolongée de la céramique lors de la synthèse. Il faut absolument éviter tout échauffement de la solution initiale qui risquerait d'entraîner une évaporation partielle du solvant ainsi qu'une modification de la viscosité de la solution.

(ii) *Circulation du brouillard*

Lors de la seconde étape, le brouillard est entraîné par un gaz vecteur à un débit de notre choix dans un four porté à haute température.

(iii) *Transformations physico-chimiques*

La troisième étape correspond à la traversée du four, au cours de laquelle les gouttes subissent une séquence de transformations physico-chimiques. La température élevée provoque d'abord l'évaporation partielle du solvant, incitant le système perturbé à évoluer

vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique en précipitant des espèces solubles. Une précipitation en volume est indispensable pour l'homogénéité en composition de chaque particule et pour l'obtention de particules denses et sphériques. Les précipités se décomposent ensuite en oxydes métalliques, le degré d'oxydation étant fonction de la température du four. La figure II.19 résume la séquence des transformations se produisant lors d'une synthèse par voie pyrosol [Messing 1993].

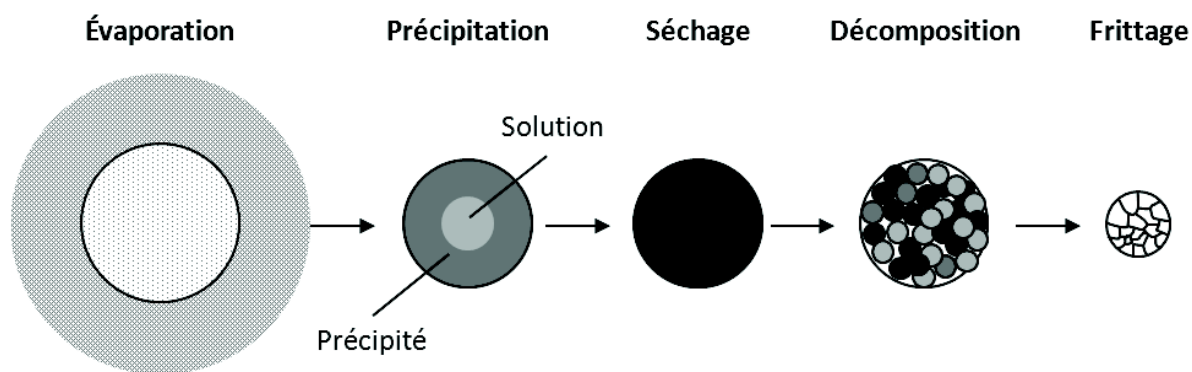


Figure II.19. Etapes du procédé pyrosol.

La synthèse a été réalisée dans les conditions suivantes : une température de 600°C, une tension appliquée de 10 kV, un débit de gaz vecteur (air) de 6 L.min⁻¹, une fréquence de 2,5 MHz et utilisant une solution de concentration 2,5×10⁻² mol.L⁻¹.

Les observations MEB montrent la formation de sphères parfaitement lisses de diamètre de 50 à 500 nm qui sont en fait des agrégats de cristallites primaires (Fig. II.18b). La distribution de la taille des agrégats, déterminée à l'aide du logiciel ImageJ (ImageJ 1.44p, NIH, USA) est représentée dans la figure II.20. La taille moyenne des agrégats (pour 1000 agrégats) est de 281 nm. Cette morphologie est obtenue suite à la pyrolyse contrôlée d'un aérosol produit par voie ultrasonore [Boulfrad 2007]. La caractérisation structurale par DRX (Fig. II.18b') a permis de confirmer la présence de la phase cristalline cubique et de calculer une taille moyenne des cristallites primaires de 4 nm, en appliquant la formule de Scherrer [Warren 1990]. Les suspensions préparées à partir de cette poudre seront appelées « suspensions pyrosol ».

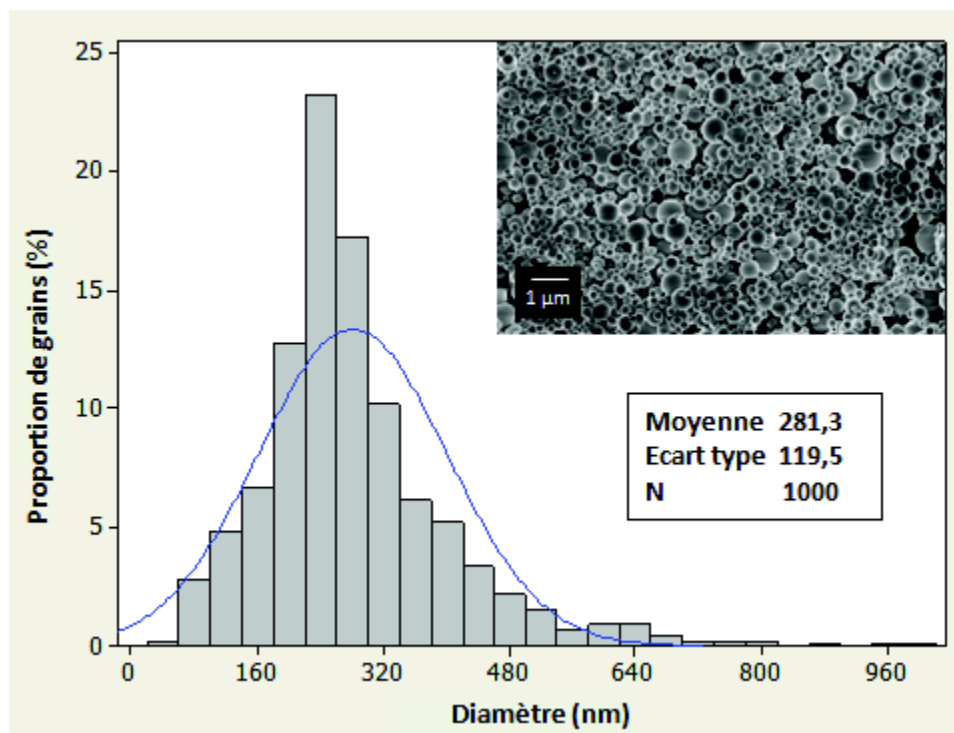


Figure II.20. Distribution de la taille des agrégats de la poudre pyrosol.

Les solvants ont été sélectionnés de façon à assurer une dispersion suffisante des poudres pour garantir la stabilité de la suspension [Wang 2008]. Le mélange de solvants utilisé est un mélange 50:50 (%vol.) d'éthanol (C_2H_5OH , 99,5%, Panreac), noté EtOH, et d'acétylacétone ($C_5H_8O_2$, 99+%, Aldrich-Chemie), noté AA. Chaque suspension est soumise aux ultrasons pendant 1 h après préparation et mise sous agitation magnétique permanente au moins 24 h avant utilisation.

Les substrats de Jülich sont similaires (matériau, dimensions) à ceux utilisés avec les solutions de précurseurs, mais sont pré-frittés à $1230^\circ C$ sous air pendant 2 h, afin d'assurer un retrait du dépôt simultanément à celui du substrat pour limiter les éventuelles contraintes lors du frittage final à $1400^\circ C$ sous air pendant 2 h.

II.1.3.b. Elaboration et caractérisation microstructurale

Les premiers essais de dépôt ESD à partir d'une suspension ont été réalisés à partir de paramètres relevés dans la littérature [Wang 2008] : une température de substrat de $400^\circ C$, une distance aiguille-substrat de 30 mm, un débit de solution de 2 mL.h^{-1} et un temps de dépôt de 30 min avec une suspension de concentration 10 g.L^{-1} . Cependant, les observations MEB montrent la formation d'une couche poreuse formée d'agglomérats (Fig. II.21f). Cette étude, réalisée à partir d'une suspension Tosoh, consiste donc en l'étude de l'influence de deux

paramètres (température du substrat et concentration de la suspension) sur la microstructure du film mince dans le but d'obtenir une couche dense et étanche d'une épaisseur de quelques microns.

(i) *Influence de la température du substrat*

La figure II.21 montre l'évolution de la morphologie des films déposés à différentes températures, de 80 à 400°C, et frittés à 1400°C sous air pendant 2 h. La température semble avoir le même effet sur l'étalement des gouttes sur le substrat quelle que soit la nature du milieu d'origine : une solution de précurseurs ou une suspension. A 400°C (Fig. II.21f), le processus d'évaporation est trop rapide et les gouttes arrivent sèches au niveau de la surface du substrat. Ces conditions favorisent le phénomène d'attraction préférentielle et entraîne la formation d'agglomérats de particules sèches. L'étalement est donc limité et la microstructure qui en découle est poreuse pour une gamme de température de 200 à 400°C (Fig. II.21d à f). A partir d'une température plus basse de 150°C jusqu'à 80°C (Fig. II.21c à a), le processus d'évaporation est plus lent et la quantité de liquide atteignant la surface du substrat est suffisante pour assurer un bon étalement. A 100°C, les gouttes contiennent suffisamment de solvant pour s'étaler et former un film dense et homogène (Fig. II.21b).

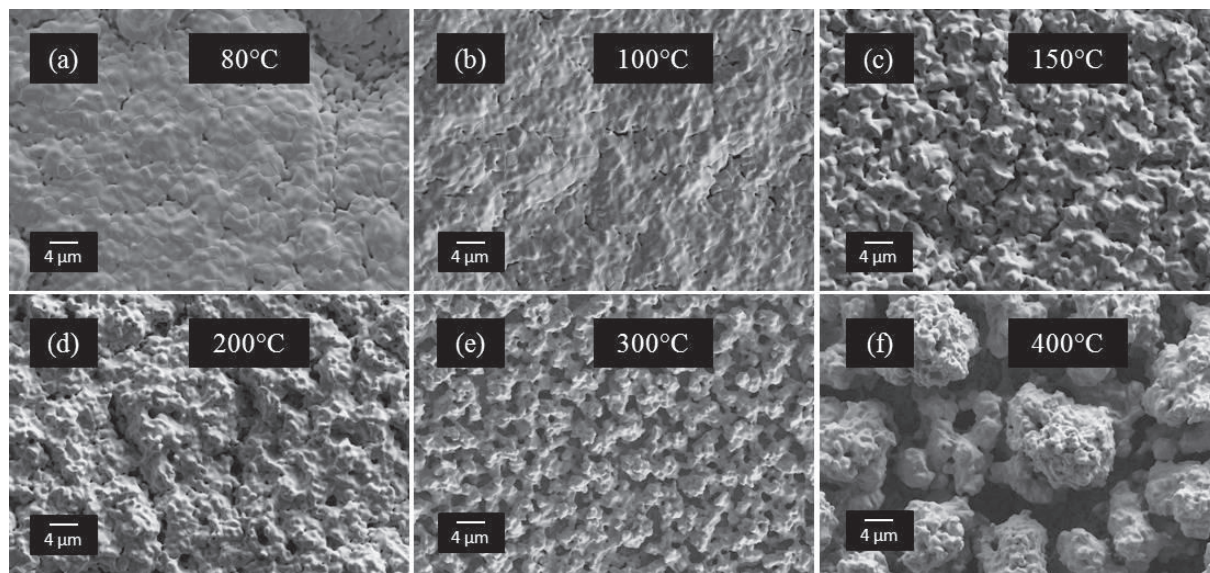


Figure II.21. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir d'une suspension de concentration 10 g.L^{-1} pour un débit de 2 mL.h^{-1} , une distance aiguille-substrat de 30 mm, un temps de dépôt de 0,5 h et à différentes températures : (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C, (e) 300°C et (f) 400°C, et frittés à 1400°C sous air pendant 2 h.

(ii) Influence de la concentration

La figure II.22 montre que l'épaisseur des films peut être contrôlée en faisant varier la concentration de poudre en suspension. Une augmentation de la concentration de 10 à 40 g.L⁻¹ entraîne une augmentation de l'épaisseur de 2,3 à 9 µm. La croissance du film est due à la quantité de matière plus importante se décomposant au niveau de la surface du substrat.

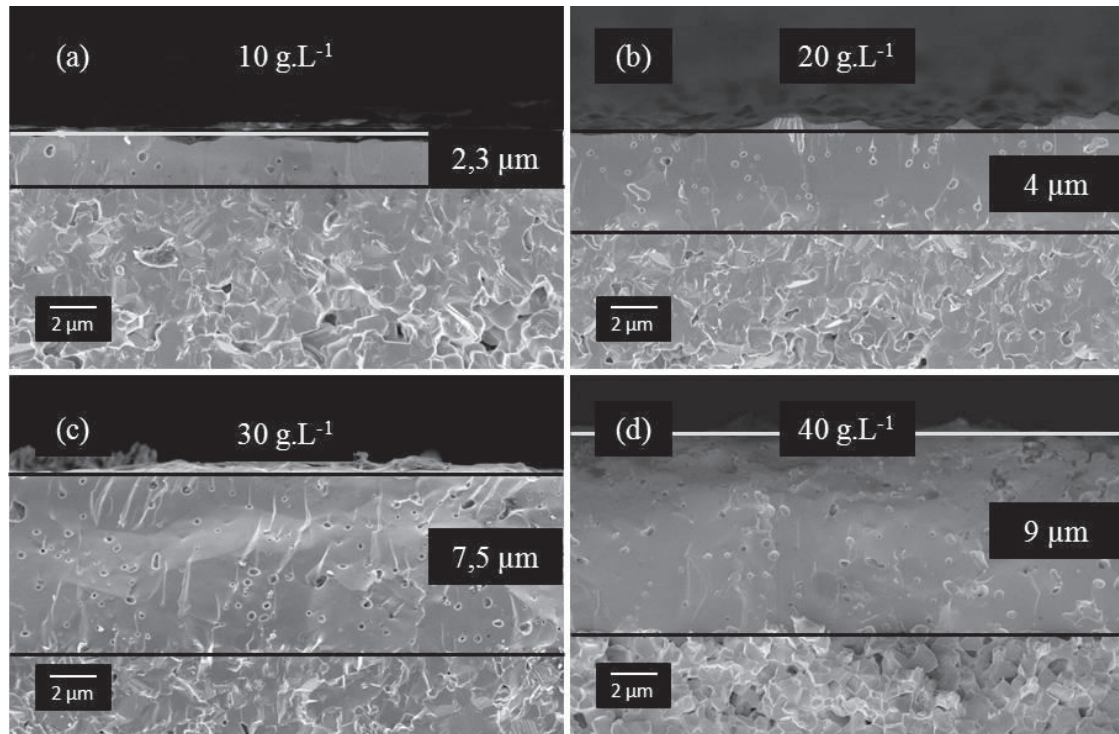


Figure II.22. Caractérisation microstructurale MEB de l'évolution de l'épaisseur des films déposés par ESD en fonction de la concentration de poudre en suspension : (a) 10 g.L⁻¹, (b) 20 g.L⁻¹, (c) 30 g.L⁻¹ et (d) 40 g.L⁻¹.

Les paramètres techniques et physico-chimiques optimisés et appliqués ensemble mènent à l'élaboration d'une couche mince, dense et homogène d'électrolyte à partir d'une suspension Tosoh suffisamment stable. Ils sont listés dans le tableau II.4.

Solution	Paramètres de procédé				Paramètres chimiques		Traitement thermique	Microstructure
	Température (°C)	Distance de travail (mm)	Débit (mL.h ⁻¹)	Temps de dépôt (h)	Concentration (g.L ⁻¹)	Proportion de solvants		
Suspension Tosoh	100	30	2	0,5	20	AA:EtOH 50:50	1400°C 2 h air	dense / porosité fermée

Tableau II.4. Paramètres optimisés et microstructure résultante du dépôt par ESD élaboré à partir d'une suspension Tosoh.

Les micrographies en surface et en coupe du dépôt élaboré à partir de ces paramètres optimisés (Tab. II.4) sont présentées dans la figure II.23. Les observations MEB permettent d'évaluer l'épaisseur du film à 4 μm , obtenu à partir d'une suspension de concentration 20 g.L⁻¹. De plus, elles permettent d'observer la présence d'une porosité fermée, visible en surface (Fig. II.23a) et plus particulièrement en coupe (Fig. II.23b), mais qui ne devrait pas affecter l'étanchéité de la couche.

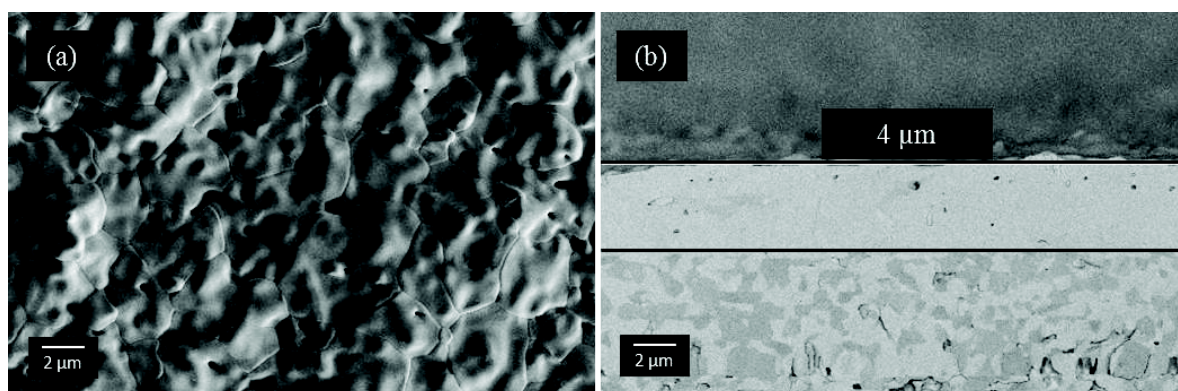


Figure II.23. Micrographies MEB (a) en surface et (b) en coupe du film d'électrolyte déposé par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir de la suspension Tosoh (20 g.L⁻¹) dans les conditions répertoriées dans le tableau II.4 et recuit à 1400°C sous air pendant 2 h.

Dans des conditions de dépôt similaires, l'atomisation électrostatique de la suspension pyrosol (20 g.L^{-1}) permet la formation d'un film tout aussi dense (Fig. II.24a) que celui obtenu à partir de la suspension Tosoh, mais d'épaisseur plus faible. Cela s'explique par la taille des agrégats de la poudre pyrosol plus petite que celle de la poudre Tosoh. La micrographie MEB en coupe (Fig. II.24b) révèle une épaisseur de film de $1,5 \mu\text{m}$. Nous pouvons supposer que l'épaisseur du film déposé n'est pas seulement liée à la concentration de la suspension mais également à la taille des particules de la poudre en suspension.

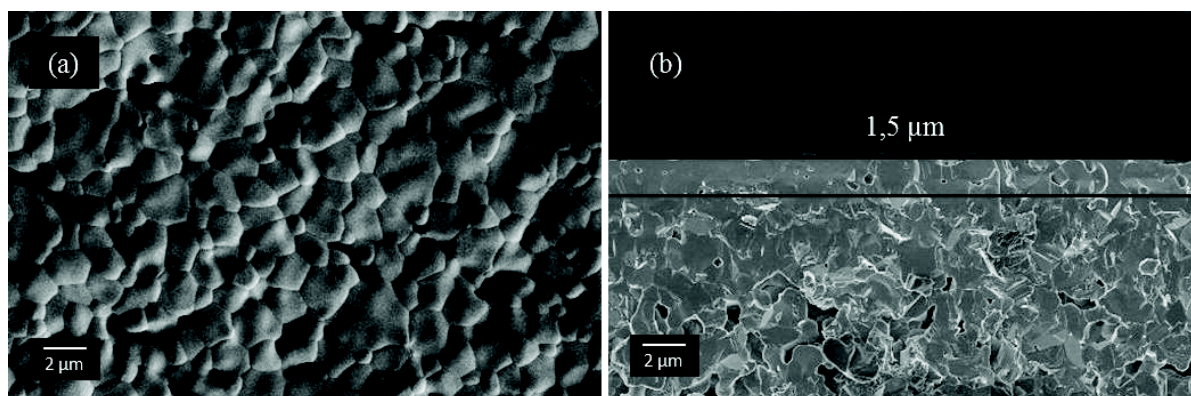


Figure II.24. Micrographies MEB (a) en surface et (b) en coupe du film d'électrolyte déposé par ESD sur un substrat NiO-8YSZ à partir de la suspension pyrosol (20 g.L^{-1}) dans les conditions répertoriées dans le tableau II.4 et recuit à 1400°C sous air pendant 2 h.

(iii) Influence de la stabilité de la suspension

La stabilité de la suspension est un paramètre très important à considérer pour contrôler la qualité de l'étalement et la reproductibilité des dépôts. Une première étude a consisté à suivre l'évolution de la stabilité de la suspension et de la morphologie de la couche déposée en fonction de l'ajout d'un dispersant. Il a été démontré que 2 % en masse de matière sèche de polyvinylpyrrolidone (PVP) est une teneur optimale pour obtenir une suspension de YSZ stable [Raeder 1994]. Du PVP (Sigma-Aldrich) a été ajouté en différentes proportions : 2, 5, 10 et 20 % en masse, à la suspension. Pour trois d'entre elles (0, 5 et 10 %m.), nous avons laissé sédimenter pendant 40 h et mesuré la hauteur de sédimentation, qui correspond au rapport entre la hauteur de poudre sédimentée sur la hauteur totale de suspension (poudre + solvants). Les résultats présentés dans la figure II.25 montrent que l'ajout du dispersant, quelle qu'en soit la proportion, n'influe pas de façon significative la dispersion des particules dans la suspension.

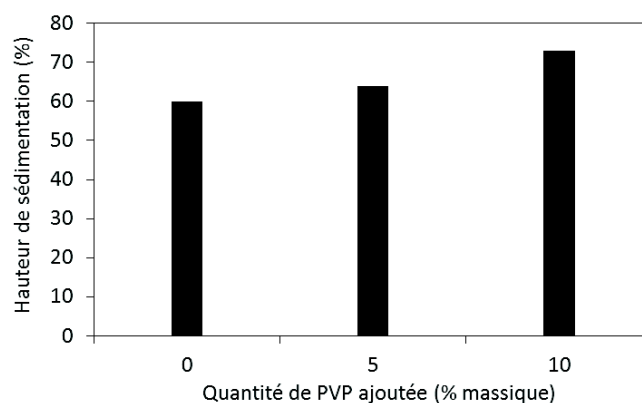


Figure II.25. Hauteur de sédimentation des particules YSZ dans la suspension Tosoh en fonction de la quantité de PVP ajoutée après 40 h de sédimentation.

De plus, l'évolution de la morphologie des dépôts en fonction de l'ajout de dispersant, présentée dans la figure II.26, permet de confirmer l'influence négligeable d'un tel ajout sur l'étalement des particules et donc sur la microstructure et la qualité du dépôt. A partir de 10 % en masse (Fig. II.26d et e), la quantité de PVP ajoutée est trop importante et cet excès entraîne la formation d'une porosité lors du frittage à 1400°C sous air diminuant la densité du dépôt. Pour des proportions de dispersant plus faibles (de 2 à 5 %m.) (Fig. II.26b et c), la microstructure obtenue est plus dense et correspond davantage à l'objectif à atteindre. Cependant, l'ajout de telles quantités n'améliore pas de façon significative, d'une part la dispersion des particules et donc la stabilité de la suspension, et d'autre part la microstructure du film déposé. Une étude de rhéologie plus poussée serait nécessaire afin de comprendre le comportement de la suspension et l'influence de sa stabilité sur la microstructure dans le but d'améliorer la densité et la reproductibilité des dépôts [Park 2011].

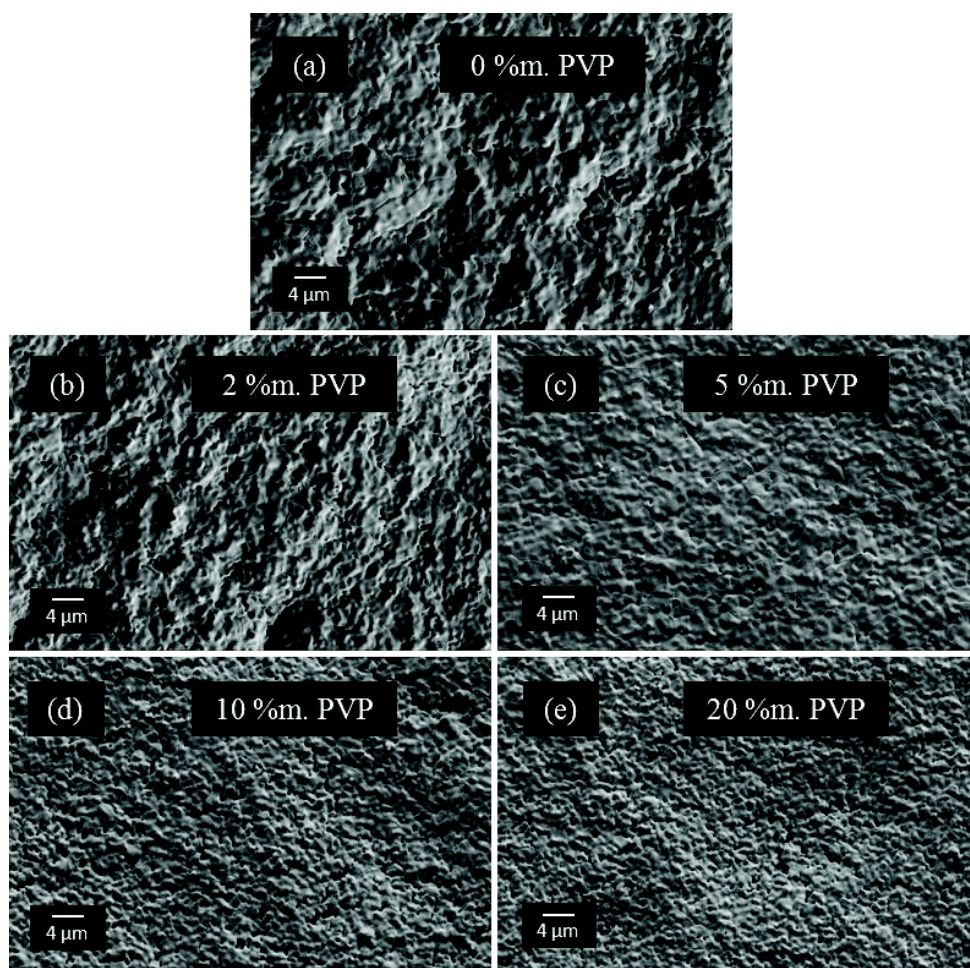


Figure II.26. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ dans les conditions optimisées (Tab. II.4) à partir d'une suspension de concentration 20 g.L^{-1} contenant (a) 0 %, (b) 2 %, (c) 5 %, (d) 10 % et (e) 20 % en masse de dispersant PVP, et frittés à 1400°C sous air pendant 2 h.

II.2. Caractérisation électrique des couches minces

II.2.1. Méthode originale d'étalonnage d'une micro-électrode de platine

Les dispositifs électrochimiques intègrent des couches minces céramiques qui doivent posséder des propriétés électriques au moins comparables à celles d'un échantillon massif de même nature, pour tirer profit du caractère mince de ces couches et réduire les chutes ohmiques au sein du dispositif complet. La caractérisation électrique d'échantillons massifs est peu complexe à mettre en œuvre. Les mesures d'impédance sont effectuées sur des cellules symétriques. L'étude des propriétés électriques de films minces est plus contraignante et celles-ci peuvent être bien en dessous des performances d'un massif. La caractérisation électrique des films minces peut être réalisée grâce à 4 types de mesures d'impédance :

- en configuration 2 électrodes sous courant alternatif, à travers et dans le plan [Wang 2000, Yoo 2006, Joo 2007, Nimat 2007, Mansilla 2007, Garcia-Sanchez 2008, Arab Pour Yazdi 2008],
- en configuration 2 micro-électrodes sous courant alternatif, à travers le plan [Newman 1966, Kleitz 1994, Cassir 2002, Bernay 2003, Brahim 2006],
- en configuration 2 ou 4 électrodes sous courant continu, dans le plan [Chiodelli 2005, Garbayo 2010, Hütter 2011],
- sur cellule complète en configuration 2 ou 3 électrodes, sous au moins 2 atmosphères [Klein 2009].

La méthode la plus appropriée pour une caractérisation rapide et facile est la mesure d'impédance en cellule symétrique en configuration deux électrodes sous courant alternatif. La couche mince doit être déposée sur un substrat massif conducteur électronique, excepté pour les électrolytes d'une épaisseur supérieure ou égale à 150 μm , correspondant au minimum pour l'électrolyte support. Les substrats les plus utilisés sont les suivants : Saphir, Pt (111), alliages Pt_3Ti , silicium, MgO (100), SnO_2 sur verre, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$ ou autres matériaux de cathode, Ni-YSZ ou autres cermets et matériaux d'anode [Chen 1994, Arab Pour Yazdi 2009, Arab Pour Yazdi 2010, Kim 2010, Kerman 2011]. Dans ces conditions, il est impossible d'élaborer une cellule de configuration symétrique. Des mesures peuvent être réalisées à l'aide d'électrodes asymétriques, mais les contre-électrodes utilisées (Pt, Ag ou Au), déposées en laque ou par pulvérisation cathodique, peuvent présenter certains défauts. Cette contre-électrode a tendance à s'agglomérer à la surface des films minces, caractérisés

par une très faible rugosité de surface. Par conséquent, le facteur géométrique est modifié à température élevée. La membrane électrolytique doit, quant à elle, être parfaitement dense et étanche ; une simple fissure nanométrique [Rodrigo 2007] peut entraîner un court-circuit et l'absence de réponse en impédance. Le meilleur substrat pour ce genre d'expérimentation est probablement celui employé dans un système complet à savoir l'anode de type cermet.

Dans ce contexte, l'utilisation de micro-électrodes, généralement en platine massif, est intéressante. La micro-électrode est appliquée directement sur la surface du film, et la surface de contact est, soit déterminée par MEB [Brahim 2006], soit par le calcul à l'aide de la formule de Newman (Eq. II.4) [Newman 1966] :

$$R = \frac{1}{4r\sigma} \quad \text{Equation II. 4}$$

avec R la résistance mesurée, r le rayon de contact film / électrode, et σ la conductivité de l'échantillon. Dans ce cas, la conductivité des échantillons est présumée comparable à celle d'un massif. La précision des résultats obtenus à partir de ces deux techniques peut alors être discutable.

Nous avons mis au point une technique d'étalonnage nécessitant l'utilisation d'une micro-électrode de platine, permettant de s'affranchir des approximations mentionnées précédemment, et applicable pour la caractérisation électrique, sous une atmosphère, de films minces déposés sur des substrats conducteurs électroniques [Bailly 2012a].

II.2.1.a. Méthode expérimentale

La technique détaillée ci-après consiste en la détermination de la surface électriquement active entre une micro-électrode de platine et la surface d'un film mince d'électrolyte. Elle comprend trois étapes : i) la référence, ii) l'étalonnage, iii) la caractérisation. Toute la démarche repose sur la connaissance de la conductivité d'un échantillon de référence. L'échantillon de référence utilisé dans cette étude est une demi-cellule composée d'un électrolyte mince 8YSZ déposé sur une anode support de type cermet Ni-8YSZ, d'une épaisseur de 10 μm , fournie par le centre de recherche de Jülich. La température à laquelle ont été effectuées les mesures d'impédance a été choisie de sorte à obtenir des demi-cercles complets et bien définis. La gamme de température d'intérêt s'étend en général de 250°C à 400°C. La couche à caractériser utilisée dans cette étude est un film mince 8YSZ de 4 μm déposé par ESD à partir d'une suspension Tosoh. Les détails de l'élaboration sont donnés précédemment (partie II.1.3).

Les mesures de spectroscopie d'impédance sous courant alternatif ont été réalisées avec une amplitude de signal de 0,05 V sous un flux du mélange Ar / 10 % H₂ (6 L.h⁻¹) à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (HP 4192A). La micro-électrode sphérique massive a été obtenue en faisant fondre l'extrémité d'un fil de platine de 0,5 mm de section. La technique est illustrée dans la figure II.27.

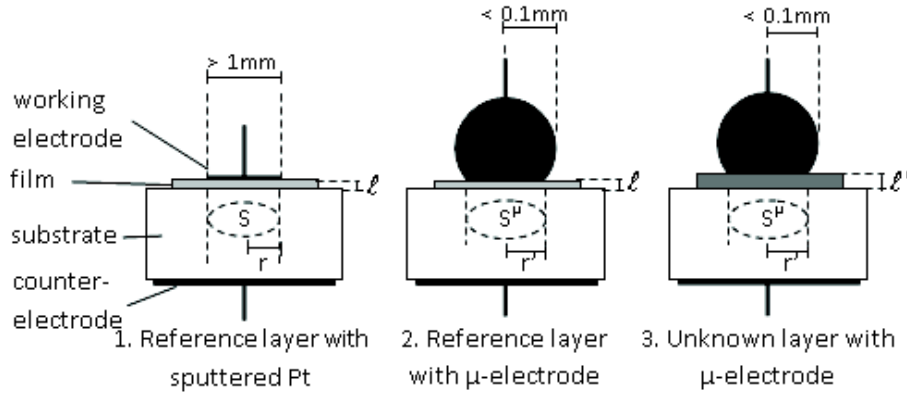


Figure II.27. Schéma explicatif de la méthode d'étalonnage de la micro-électrode en trois étapes.

i) *La référence (Fig. II.27.1)*

La résistance de la couche de référence R_{ref} est mesurée, à une température donnée, en utilisant un collecteur de courant de Pt pulvérisé, de surface connue et en contact avec des fils de Pt, en tant qu'électrode de travail. Cette donnée ainsi que le facteur géométrique ℓ/S de la couche de référence permettent le calcul de la conductivité σ_{ref} du film de référence (Eq. II.5).

$$\sigma_{ref} = \frac{1}{R_{ref}} \times \frac{\ell}{S} \quad \text{Equation II.5}$$

S est la surface du collecteur déposé et son épaisseur ℓ est déterminée par MEB-FEG.

ii) *L'étalonnage (Fig. II.27.2)*

La micro-électrode est appliquée sur la surface du même film de référence, dans des conditions physico-chimiques rigoureusement identiques, avec une pression contrôlée par le biais d'un tube céramique d'alumine et d'un ressort métallique. La surface électriquement active S^μ entre la micro-électrode et la surface du film est déterminée par le calcul à partir de la résistance R^{cal} mesurée et de la conductivité σ_{ref} (Eq. II.6).

$$S^{\mu} = \frac{1}{R^{cal}} \times \frac{\ell}{\sigma_{ref}} \quad \text{Equation II.6}$$

iii) *La caractérisation (Fig. II.27.3)*

La dernière étape permet enfin la caractérisation d'une couche d'électrolyte quelconque, d'épaisseur ℓ' , en utilisant la micro-électrode de platine et en l'appliquant directement sur la surface du film. La conductivité σ est obtenue à partir de la résistance mesurée R et de la surface électriquement active S^{μ} (Eq. II.7 et 8).

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{\ell'}{S^{\mu}} \quad \text{Equation II.7}$$

ou
$$\sigma = \frac{R^{cal}}{R} \times \frac{\ell'}{\ell} \times \sigma_{ref} \quad \text{Equation II.8}$$

II.2.1.b. Résultats et discussion

Les spectres d'impédance obtenus à 350°C à partir des différents échantillons sont présentés dans la figure II.28. L'équation II.6 permet le calcul de la surface de contact pour laquelle nous obtenons une valeur de $1,79 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, soit un rayon de contact électrique de 75 μm . Etant donnée la très petite surface de contact, la courbure des lignes de champ ne peut être négligée que si le film est suffisamment mince. La valeur de cette surface permet la détermination de la conductivité d'un film mince d'électrolyte. Dans la suite de cette étude, les données obtenues sont systématiquement comparées à celles d'un échantillon massif de 8YSZ.

Les données expérimentales ont été traitées avec le logiciel ZView (ZView 3.1c, Scribner Associates, Inc.). Les circuits équivalents utilisés pour l'affinement des spectres consistent en une inductance en série avec un R//CPE, dans le cas des films minces (un demi-cercle), et avec deux R//CPE, dans le cas du massif (2 demi-cercles), le tout en série avec un élément de type Warburg pour modéliser arbitrairement la réaction d'électrode. Les paramètres électriques obtenus sont répertoriés dans le tableau II.5.

	Référence	Référence	Couche ESD	Bulk
Technique	Pt pulvérisé	micro-électrode	micro-électrode	Pt pulvérisé
ℓ (cm)	10^{-3}	10^{-3}	4×10^{-4}	0,1
S (cm ²)	177×10^{-4}	179×10^{-6}	179×10^{-6}	2,8
k (cm ⁻¹)	0,0566	5,593	2,2371	0,0358
R (Ω)	1188	117380	50513	759
σ (10 ⁻⁵ S.cm ⁻¹)	4,76	4,76	4,43	4,71
β (°)	13	6,3	11,5	13
ω_0 (rad.s ⁻¹)	7×10^6	2×10^6	2×10^6	10^7
C (F)	$1,2 \times 10^{-10}$	$4,1 \times 10^{-12}$	9×10^{-12}	$1,4 \times 10^{-10}$
ϵ_R	77	259	227	57

Tableau II.5. Paramètres géométriques et électriques des différents échantillons à 350°C.

Les calculs pour le circuit R//CPE sont analogues aux calculs pour le circuit R//C [Hammou 2011]. La capacité est calculée à partir de l'équation II.9 :

$$C = \frac{1}{R \times \omega_0} \quad \text{Equation II. 9}$$

avec $\omega_0 = (RA)^{-1/p}$ où A est la pseudo-capacité.

A 350°C, nous observons que les valeurs de conductivité sont très proches (Tab. II.5), et ce quelle que soit la technique de caractérisation. Compte tenu de la précision des mesures, ces valeurs seront considérées comme similaires. Plusieurs études montrent que les spectres d'impédance enregistrés à partir de films minces ne présentent qu'une seule contribution intragranulaire sous la forme d'un demi-cercle à haute fréquence suivie de la contribution des électrodes à basse fréquence (Fig. II.28a) [Chen 1994, Chiodelli 2005, Wang 2006, Mansilla 2007, Garcia-Sanchez 2008, Arab Pour Yazdi 2008, Arab Pour Yazdi 2009, Garbayo 2010]. Comme l'indiquent les valeurs du tableau II.5, ceci n'est pas seulement lié au facteur géométrique. Au contraire, un effet de blocage intergranulaire est observé dans le cas de l'échantillon massif. La représentation de Bode (Fig. II.28a) permet de constater que les fréquences de relaxation sont très proches dans le cas d'échantillons caractérisés par la micro-électrode, mais relativement différentes dans le cas des échantillons caractérisés avec le plot de platine pulvérisé. Les constantes diélectriques déduites des capacitances et des facteurs géométriques dépendent de l'électrode utilisée. Avec une électrode de platine pulvérisée, le spectre d'impédance ne part pas de l'origine, à cause de l'augmentation de l'effet inductif

instrumental, négligeable quand la résistance mesurée est faible et prédominant quand la résistance mesurée est élevée (Fig. II.28b). Cet effet a pour conséquence une augmentation de la résistance série apparente et il est d'autant plus important que la température augmente. De plus, cet effet n'est pas observé sur les spectres obtenus avec la micro-électrode de platine. Ceci est attribué au fait que les résistances mesurées, à une température donnée, sont beaucoup plus élevées que celles mesurées avec une électrode de platine conventionnelle, à cause de la petite surface de contact. Par conséquent, après normalisation géométrique des spectres, une réponse électrochimique complète peut être observée à température élevée. Les mesures effectuées avec la micro-électrode permettent l'observation de demi-cercles à haute fréquence et donc l'accès aux propriétés diélectriques contrairement à celles obtenues à la même température avec une électrode pulvérisée, révélant un effet inductif prédominant.

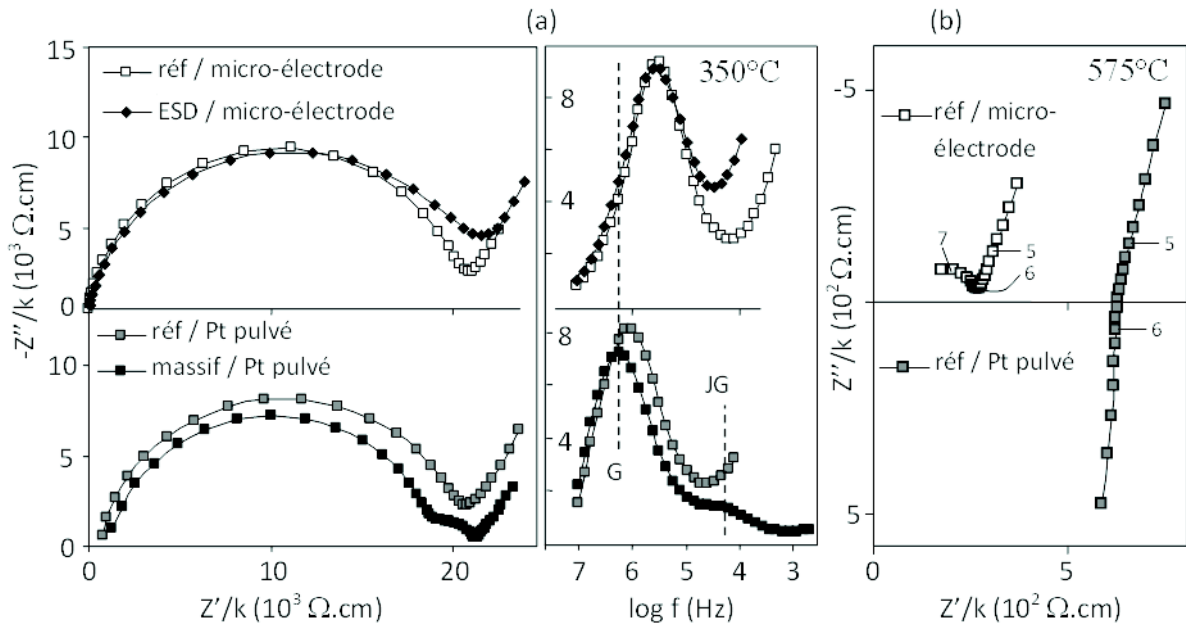


Figure II.28. Spectres d'impédance enregistrés à (a) 350°C et à (b) 575°C sous Ar / 10 % H₂.

L'évolution thermique de la conductivité est présentée dans la figure II.29. En accord avec la loi d'Arrhénius, les mesures obtenues avec la micro-électrode présentent une évolution linéaire et une énergie d'activation de 0,9 eV, valeur caractéristique de la zircone yttrée (Fig. II.29a). A basse température ($T < 450^\circ\text{C}$), la conductivité et l'énergie d'activation des différents échantillons, aussi bien minces que massifs, sont comparables. A plus haute température ($T > 450^\circ\text{C}$), les échantillons caractérisés à l'aide d'une électrode déposée par pulvérisation cathodique présentent un comportement de conduction non linéaire. Nous

pouvons observer une courbure du tracé d'Arrhénius et des valeurs de conductivité faussées (Fig. II.29b).

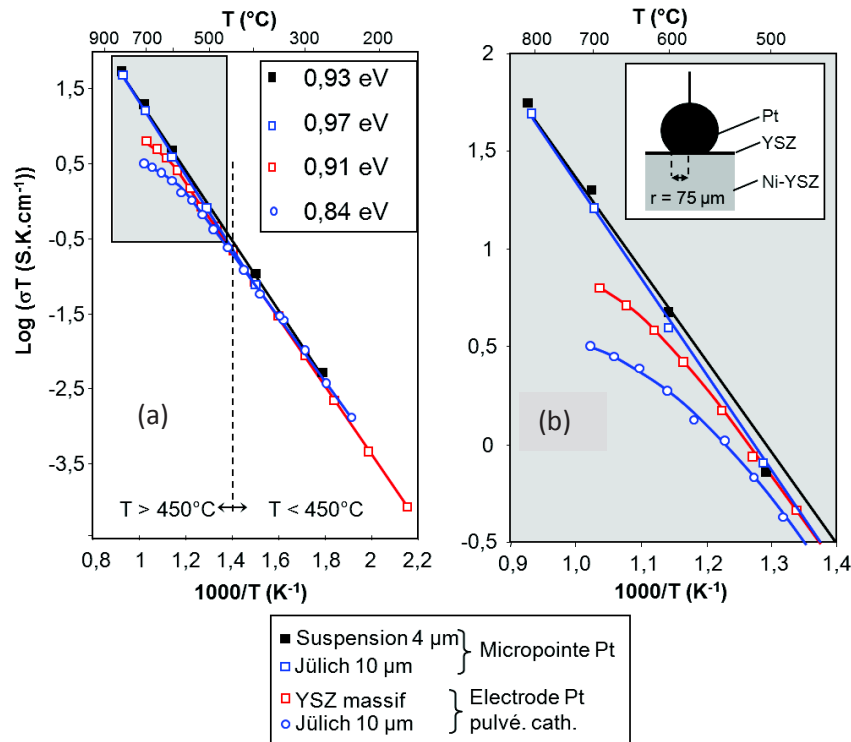


Figure II.29. (a) Evolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius du massif et de films minces de 8YSZ mesurée à partir, d'une électrode de platine déposée par pulvérisation cathodique, ou d'une micro-électrode de platine massif. (b) Effet de courbure induit par la dégradation du collecteur de courant de platine.

Ce phénomène est attribué à la dégradation du collecteur de courant de platine déposé par pulvérisation cathodique. Plusieurs dépôts de platine de 120 nm d'épaisseur ont été effectués sur des substrats de YSZ polis, et recuits à différentes températures sous air pendant 10 h (Fig. II.30). La dégradation est observable à partir de 400°C (Fig. II.30b). L'augmentation de la température provoque une agglomération grandissante des particules de platine à la surface du substrat. Pour un échantillon massif, ce phénomène a peu d'impact à cause de la courbure des lignes de potentiel, induisant une modification négligeable du facteur géométrique. Cependant, dans le cas d'un film mince, la taille des agglomérats, de l'ordre du micron, est comparable à l'épaisseur de couche (Fig. II.30d). Ceci implique une forte modification du facteur géométrique. Le caractère massif de la micro-électrode de platine permet de s'affranchir de cet inconvénient.

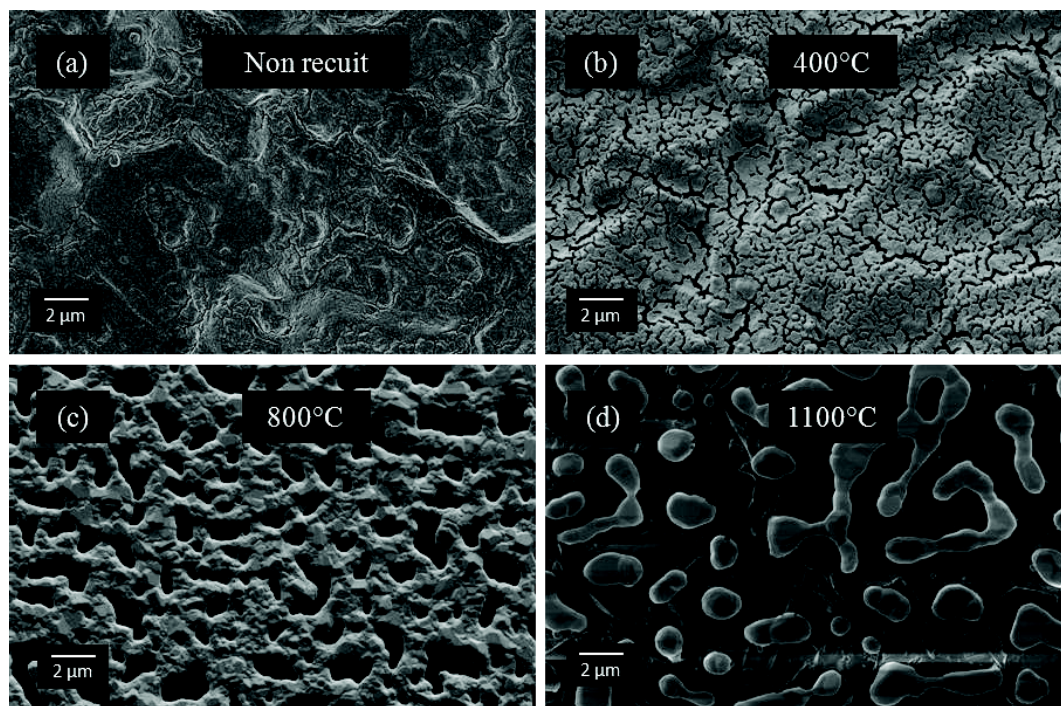


Figure II.30. Micrographies MEB-FEG des collecteurs de courant de platine déposés par pulvérisation cathodique sur substrats polis YSZ et recuits sous air pendant 10 h à différentes températures : (a) non recuit, (b) 400°C, (c) 800°C et (d) 1100°C.

La dégradation du collecteur de platine élaboré par pulvérisation cathodique est mise en évidence par les résultats suivants. Un même échantillon (film mince élaboré par ESD à partir d'une suspension dans les conditions optimisées (Tab. II.4)) a été caractérisé, dans un premier temps, avec la micro-électrode de platine, puis dans un second temps, avec une électrode de platine pulvérisée. L'évolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius (Fig. II.31) montre clairement la dégradation du collecteur de courant à partir de 450°C mise en évidence par l'effet de courbure très net. Les valeurs de conductivité collectées avec une électrode conventionnelle et pour des températures supérieures à 450°C sont incorrectes. Dans le cas de la micro-électrode de platine, nous observons une réponse linéaire et des valeurs de conductivité cohérentes jusqu'à 800°C.

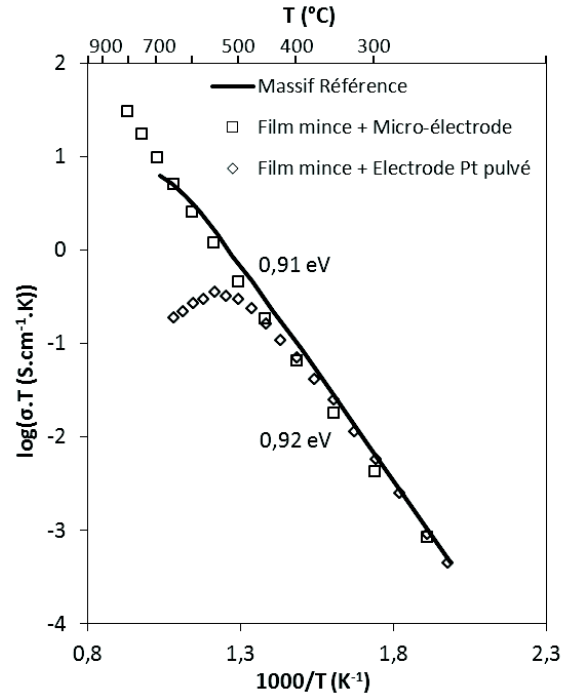


Figure II.31. Evolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius sous Ar / 10 % H₂ de l'échantillon massif de référence et d'un même film mince caractérisé avec la micro-électrode et avec une électrode de platine pulvérisée (effet de courbure).

La figure II.32a illustre l'irréversibilité d'une telle dégradation. Des mesures d'impédance ont été réalisées sur un échantillon massif de 8YSZ sur lequel a été déposé un collecteur de platine de 36 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. Les différents cycles thermiques effectués ont permis de mettre en évidence la dégradation progressive et irréversible du collecteur de courant. Lors de la première montée en température, à partir de 450°C, le platine coalesce et le facteur géométrique est irréversiblement modifié. Après chaque montée en température, une descente en température est réalisée dans les mêmes conditions. Le platine coalesce de plus en plus mais continue à collecter le courant. Les valeurs de résistance sont de moins en moins cohérentes. Lors de la quatrième descente (D4), les valeurs de conductivité obtenues sont près de 1000 fois plus faibles que celles obtenues lors de la première montée en température.

Au contraire, la figure II.32b démontre que plusieurs cycles thermiques ne dégradent pas la micro-électrode de platine massif. Les valeurs de conductivité obtenues sont identiques pour chaque montée et descente en température de 400 à 800°C.

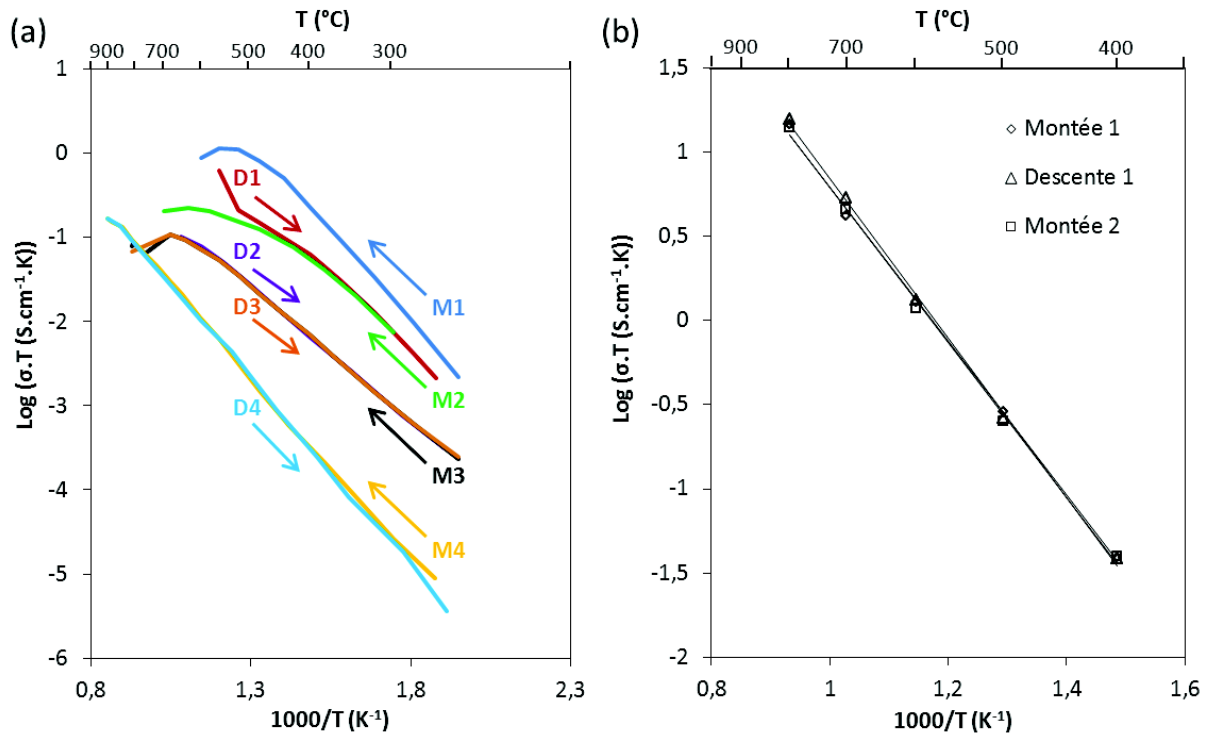


Figure II.32. Evolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius (a) correspondant aux différents cycles thermiques réalisés sur un même échantillon massif de 8YSZ sous Ar / 10 % H_2 ; M = Montée en température, D = Descente en température et (b) d'un film mince caractérisé avec la micro-électrode sous Ar / 10 % H_2 .

Pour s'assurer de la reproductibilité d'une telle méthode, un même échantillon a été caractérisé plusieurs fois en plaçant la micro-électrode à différents endroits à la surface de l'électrolyte. La figure II.33 présente l'évolution de la conductivité et des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius de cet échantillon, pour 5 positionnements différents. Le système de serrage permet d'imposer une pression identique entre la micro-électrode et le film mince pour chaque positionnement. L'écart calculé ($< 10\%$) pour les conductivités n'est pas significatif compte tenu des incertitudes de mesures et permet d'affirmer que les mesures sont reproductibles (Fig. II.33a). Par ailleurs, les fréquences de relaxation obtenues, indépendamment du facteur géométrique, sont rigoureusement identiques pour chaque essai, ce qui montre la fiabilité de cette méthode (Fig. II.33b). De plus, des étalonnages ont été effectués à plusieurs mois d'intervalle. La constance des valeurs a permis d'attester que la micro-électrode ne se déformait pas avec le temps et la répétition des mesures.

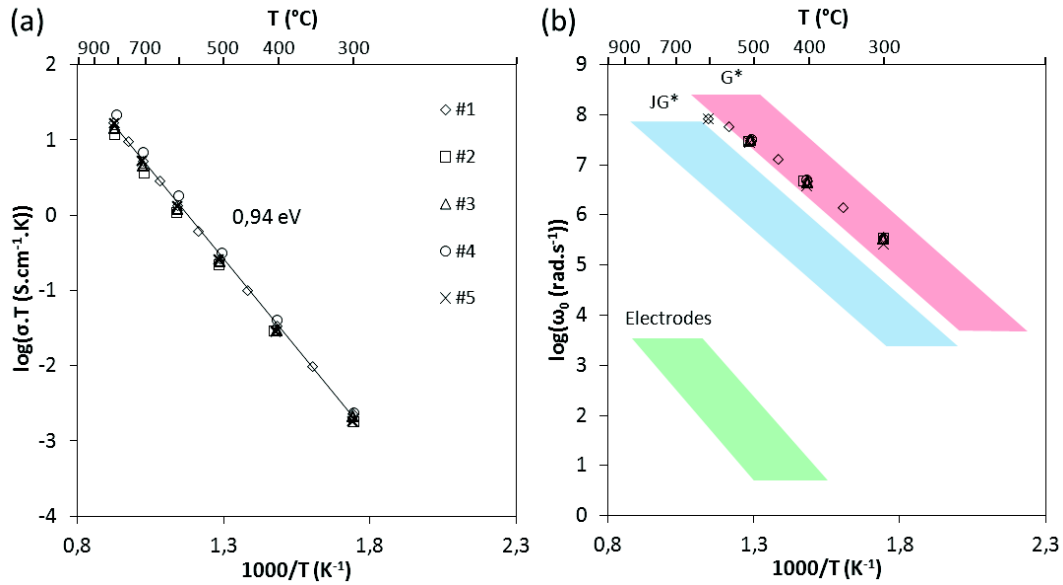


Figure II.33. Evolution de (a) la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius sous Ar / 10 % H₂ d'un film mince élaboré par ESD à partir d'une suspension en fonction du positionnement de la micro-électrode ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

Cette technique originale de mesure des propriétés électriques de films minces est basée sur l'étalonnage de la surface électriquement active entre une micro-électrode de platine massif et la surface d'un échantillon de référence ; elle présente plusieurs avantages :

- la limitation des effets parasites des instruments de mesure (résistances, inductances),
- l'observation des fréquences de relaxation à haute température,
- la caractérisation de films minces non-étanches grâce à la micro-électrode,
- l'absence d'approximations géométriques ou empiriques,
- l'absence de dégradation du collecteur de courant.

II.2.2. Propriétés électriques des couches minces

Dans notre cas, cette méthode permet de caractériser les films minces déposés par ESD présentant des imperfections, une méthode conventionnelle ne permettant pas leur caractérisation. La valeur de la surface électriquement active entre la micro-électrode et le film est de l'ordre de $1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$.

Les propriétés électriques des films minces, dont la procédure d'élaboration est présentée dans la partie précédente (partie II.1), ont été étudiées par SIC en utilisant la méthode originale d'étalonnage. Plusieurs études sur les mesures de conductivité ionique des couches minces

d'électrolyte sont disponibles dans la littérature [Kosacki 2000, Zhang 2000, Wanzenberg 2003, Kosacki 2005, Peters 2009]. Comme nous l'avons spécifié dans le premier chapitre de ce mémoire, il existe une divergence des résultats obtenus pour la conductivité totale des films minces de YSZ. La conductivité mesurée est obtenue soit supérieure, soit inférieure, ou même similaire à celle d'un échantillon massif de même nature. L'étude des propriétés électriques des films minces est très complexe et l'interprétation des résultats est délicate. En effet, différentes valeurs de conductivité peuvent être obtenues pour une même microstructure d'échantillon en utilisant différentes configurations de cellule (mesures réalisées à travers ou dans le plan), différents substrats ou différentes électrodes. Dans la plupart des cas, la conductivité à travers le plan d'un film mince de YSZ est comparable à celle d'un échantillon massif de même nature [Joo 2006]. Dans cette étude, les valeurs de conductivité des couches minces déposées par ESD sont systématiquement comparées à celles d'un échantillon massif de référence.

Les mesures d'impédance sous courant alternatif ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (HP 4192A), dans une gamme de fréquences de 5 Hz à 13 MHz, avec une amplitude de signal de 0,05 V, en circuit ouvert, de 250 à 800°C, sous air et sous un mélange Ar / 10 % H₂. Les mesures ont été effectuées en configuration 2 électrodes, en utilisant l'anode réduite Ni-8YSZ, et soit une électrode de platine pulvérisée pour l'échantillon massif soit la micro-électrode de platine pour les couches minces. Les spectres d'impédance ont été traités à l'aide du logiciel ZView (ZView 3.1c, Scribner Associates, Inc.). Les circuits équivalents utilisés sont représentés dans la figure II.34. Pour chaque spectre, un élément de type Warburg est utilisé pour modéliser arbitrairement les points basse fréquence, ce qui permet de déconvoluer la totalité de la réponse électrique.

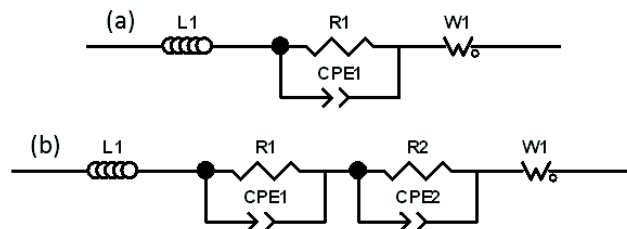


Figure II.34. Schémas représentatifs des circuits équivalents utilisés pour traiter les spectres d'impédance (a) des films minces et (b) de l'échantillon massif de référence.

Après l'élaboration de l'électrolyte, l'oxyde de nickel constituant le composite NiO-8YSZ est réduit à 900°C sous un mélange Ar / 10 % H₂ pendant 13 h, selon la procédure de réduction fournie par le centre de recherche de Jülich. L'échantillon massif de référence est une pastille dense de 8YSZ. Sa fabrication consiste en un pressage à froid isostatique d'une poudre 8YSZ (8 %mol. d'oxyde d'yttrium, Tosoh Corp., Japan) sous 250 MPa pendant 5 min. La pastille est ensuite frittée à 1450°C sous air pendant 2 h afin d'atteindre une densité relative de 98 %. Les électrodes de platine d'une surface de 2,8 cm² sont ensuite pulvérisées sur chaque face de l'échantillon. Les deux échantillons, d'épaisseur 500 nm et 4 µm, sont caractérisés dans la première partie de cette étude. Leur microstructure est présentée dans les figures II.15 et II.23, respectivement. L'échantillon de 500 nm a été recuit à 800°C sous air pendant 48 h. Ce recuit de longue durée a été réalisé afin de densifier le film micro-fissuré et de supprimer tout contact éventuel entre la micro-électrode et le cermet entraînant un court-circuit.

La figure II.35 présente les spectres d'impédance enregistrés à 350°C sous air pour l'échantillon massif de référence et sous un mélange Ar / 10 % H₂ pour les couches minces. Les propriétés électriques du massif sont semblables sous air et sous hydrogène jusqu'à 800°C. Le spectre obtenu pour le massif révèle trois contributions. Les valeurs de fréquence et de capacitance obtenues (Tab. II.6) permettent d'attribuer la contribution apparaissant à haute fréquence aux grains ($\epsilon_R = 47$, $\omega_0 = 1,27 \times 10^7$ rad.s⁻¹, $\rho = 0,19 \times 10^5$ Ω.cm, $p = 0,85$ à 350°C), la contribution apparaissant à fréquence intermédiaire aux joints de grains ($C = 1,27 \times 10^{-7}$ F, $\omega_0 = 1,16 \times 10^4$ rad.s⁻¹, $R = 70$ Ω, $p = 0,97$ à 350°C) et la contribution apparaissant à basse fréquence aux réactions d'électrode (paramètres Warburg non significatifs). Dans le cas du film de 4 µm, élaboré à partir de la suspension, un seul demi-cercle est observé à haute fréquence dans le diagramme de Nyquist. Aucune contribution des joints de grains n'a été détectée, comme le suggère la majorité des études réalisées sur les films minces [Mansilla 2007, Arab Pour Yazdi 2010, Garbayo 2010, Bailly 2012a]. La même observation peut être faite, dans le cas du film de 500 nm élaboré à partir de la solution de précurseurs, sur les spectres d'impédance enregistrés à plus haute température (à partir de 500°C).

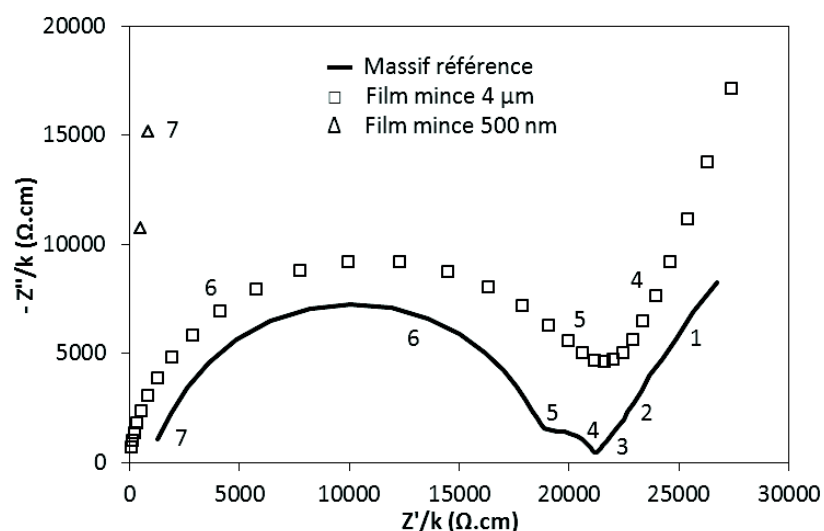


Figure II.35. Spectres d'impédance enregistrés à 350°C sous air pour l'échantillon massif et sous Ar / 10 % H₂ pour les films minces de 4 μm et de 500 nm.

La conductivité ionique a été calculée à partir de ces spectres d'impédance. Les paramètres électriques obtenus à 350°C sont listés dans le tableau II.6 et l'évolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius est illustrée par la figure II.36a.

Technique	Référence		Film 4 μm	Film 500 nm
	Grains	Joints de Grains		
	Pt pulvérisé		micro-électrode	micro-électrode
ℓ (cm)	0,1	-	4×10^{-4}	5×10^{-5}
S (cm ²)	2,8	-	179×10^{-6}	188×10^{-6}
k (cm ⁻¹)	0,0357	-	2,2346	0,266
R (Ω)	680	70	50513	$2,26 \times 10^6$
ρ (10 ⁵ Ω.cm)	0,19	-	0,23	84,75
σ (10 ⁻⁵ S.cm ⁻¹)	4,77		4,43	0,0118
β (°)	13,5	2,7	11,5	18,7
ω_0 (rad.s ⁻¹)	$1,27 \times 10^7$	$1,16 \times 10^4$	2×10^6	35376
C (F)	$1,16 \times 10^{-10}$	$1,27 \times 10^{-7}$	9×10^{-12}	$1,13 \times 10^{-11}$
ϵ_R	47	-	227	35

Tableau II.6. Paramètres géométriques et électriques de l'échantillon massif de référence et des couches minces de 4 μm et de 500 nm à 350°C.

Les énergies d'activation des films minces (0,98 et 1,03 eV) sont cohérentes et comparables à celle de l'échantillon massif de référence (0,91 eV) typique de la zircone cubique [Kosacki 2005]. La conductivité électrique du film de 500 nm, caractérisé par une taille de grains de 12 nm, est inférieure ($\sigma = 2,3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C) à celle de l'échantillon massif ($\sigma = 6,5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C). L'effet de blocage est mis en évidence d'une part par les fréquences de relaxation évoluant dans le domaine des joints de grains (Fig. II.36b) et d'autre part par la conductivité près de 300 fois plus faible que celle de l'échantillon massif de référence (Fig. II.36a).

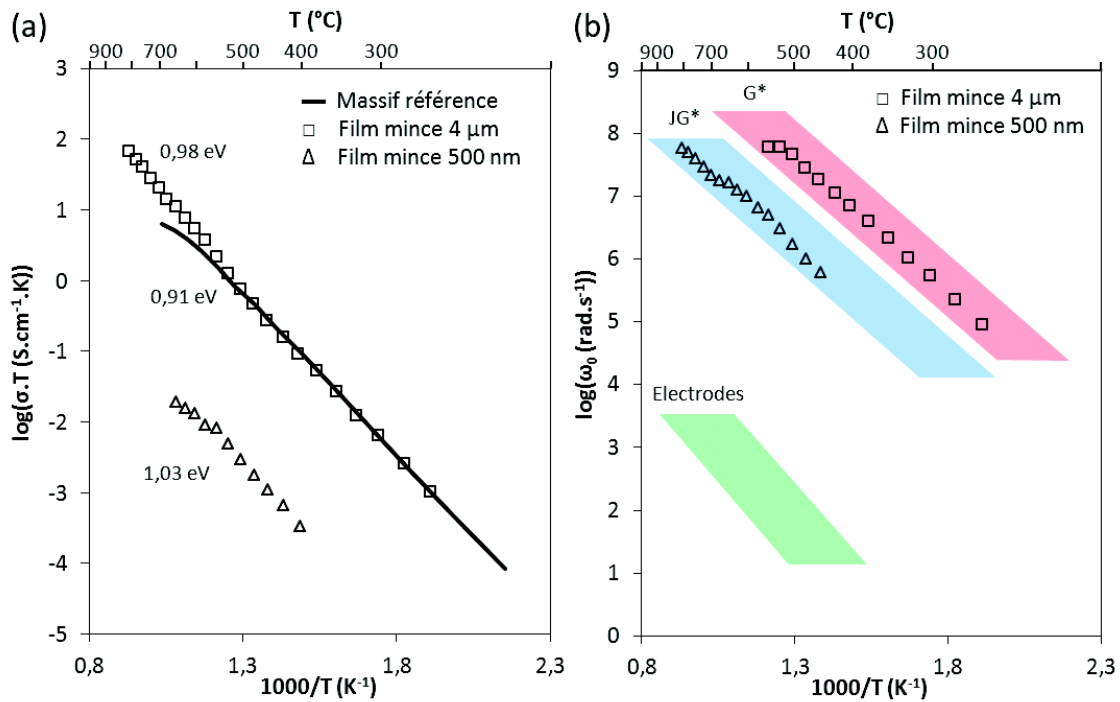


Figure II.36. Evolution (a) de la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius sous Ar / 10 % H_2 de l'échantillon massif de référence et des films minces, de 500 nm et de 4 µm, élaborés par ESD ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

Une étude de Kosacki *et al.* montre une augmentation de la conductivité liée à l'effet de taille des impuretés ségréguées au niveau des joints de grains [Kosacki 2000]. Au contraire, Peters *et al.* observent un effet inverse de la diminution de taille des grains sur la conductivité totale pour des échantillons nanocristallins [Peters 2009]. Les mesures ne permettent pas d'affirmer que le caractère nanométrique des grains composant le film de 500 nm soit responsable d'une amélioration de la conductivité, tout comme les résultats obtenus par Schlupp *et al.* [Schlupp 2012]. Ainsi, l'effet de blocage peut être attribué à la contribution de la résistance des joints de grains dans la résistance totale de la couche mince [Peters 2009]. Dans le cas du film de

4 μm , la conductivité totale ($\sigma = 2,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C) est très proche de celle de l'échantillon massif de référence (Fig. II.36a). L'évolution thermique des fréquences de relaxation (Fig. II.36b) confirme que la conductivité de ce film, élaboré à partir d'une suspension, n'est pas affectée par l'effet de blocage observé pour le film de 500 nm, élaboré à partir d'une solution de précurseurs.

Il a été démontré précédemment que la modification de la concentration de la suspension permet de moduler l'épaisseur du film mince. Plusieurs dépôts ont donc été élaborés, à partir de suspensions de concentrations différentes, afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche sur sa conductivité électrique. Les échantillons caractérisés ont une épaisseur variant de 1,5 à 10 μm (Fig. II.22). L'évolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius des différents échantillons est présentée dans la figure II.37a. L'écart entre les valeurs de conductivité obtenues n'est pas significatif, compte tenu des incertitudes de mesures, et ne permet pas d'établir une relation entre l'épaisseur du film et sa conductivité. Une augmentation de l'épaisseur n'induit pas d'effet de blocage supplémentaire comme le confirme l'évolution thermique des fréquences de relaxation (Fig. II.37b).

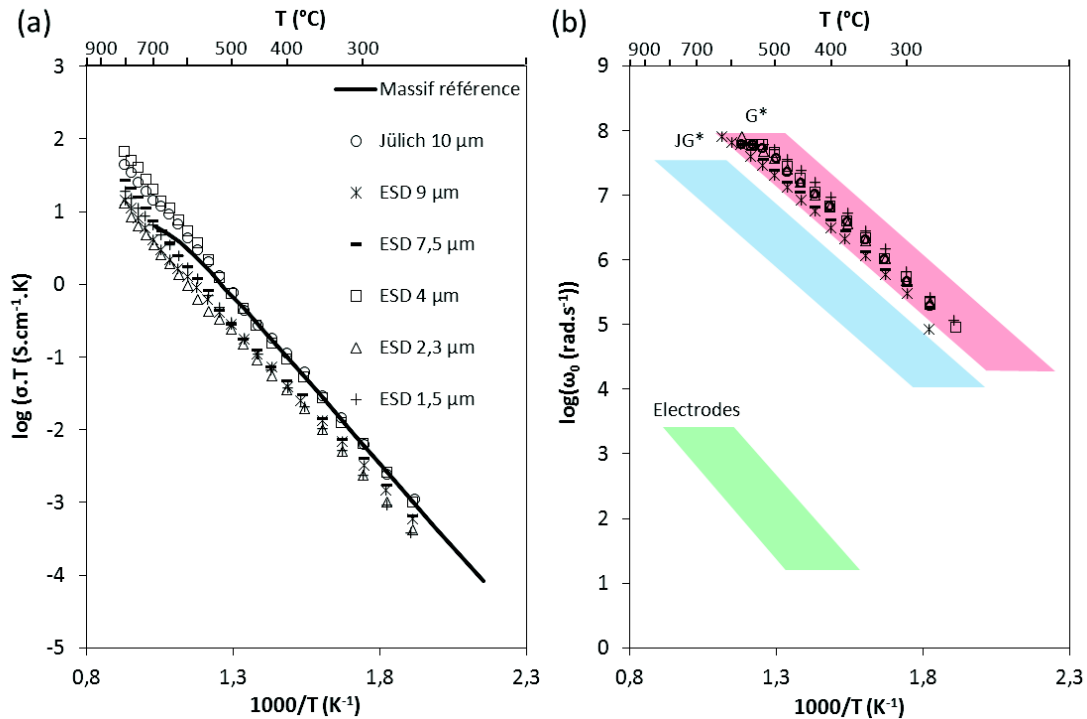


Figure II.37. Evolution (a) de la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius sous Ar / 10 % H_2 de l'échantillon massif de référence et de films minces, élaborés par ESD à partir de suspensions, en fonction de leur épaisseur ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

La conductivité électrique de la couche mince d'électrolyte élaborée par atomisation électrostatique à partir d'une suspension n'est pas fonction de son épaisseur, pour des épaisseurs allant du micron à la dizaine de microns (Fig. II.38).

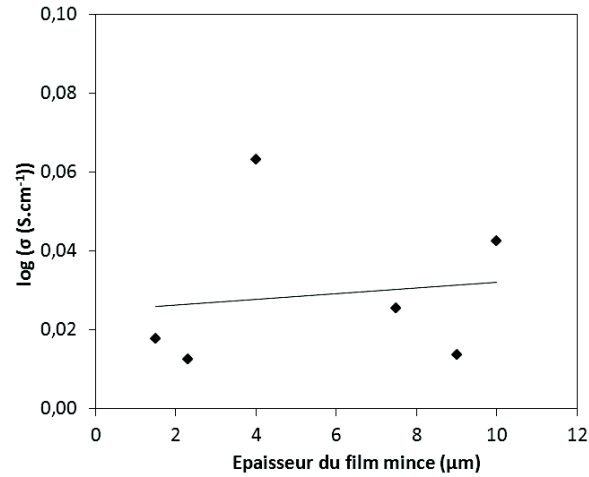


Figure II.38. Evolution de la conductivité électrique à 800°C sous Ar / 10 % H₂ en fonction de l'épaisseur de films minces déposés par ESD à partir de suspensions.

Conclusion

Les résultats expérimentaux exposés dans ce chapitre montrent l'obtention de films minces et denses d'électrolyte 8YSZ sur le composite poreux NiO-8YSZ par atomisation électrostatique. Les couches d'épaisseur submicronique (500 nm), obtenues à partir de solutions de précurseurs, présentent une microstructure dense, mais également des fissures de l'ordre du micron après un recuit à 800°C sous air pendant 2 h. Ces micro-fissures sont une source potentielle de perte d'étanchéité de la membrane. Les films, d'épaisseur plus importante (supérieure au micron), obtenus à partir de suspensions après un frittage à 1400°C sous air pendant 2 h, sont denses et non fissurés. Malgré la rugosité du substrat, l'ESD offre l'avantage de pouvoir élaborer des films minces très adhérents, et donc de minimiser les blocages électriques éventuels au niveau de l'interface anode / électrolyte.

Les propriétés électriques des films minces élaborés par ESD ont été déterminées par des mesures d'impédance réalisées à travers le plan en configuration 2 électrodes. La méthode originale d'étalonnage de la micro-électrode, mise au point au laboratoire et décrite dans ce chapitre, s'est montrée efficace pour la caractérisation des films non-étanches présentant des défauts microstructuraux. D'une part, le film de 500 nm possède une conductivité près de 300 fois plus faible que celle de l'échantillon massif de référence. De plus, la caractérisation électrique a révélé un effet de blocage intergranulaire mise en évidence par les fréquences de relaxation. D'autres études sont nécessaires pour améliorer les propriétés de ces films nanométriques, en particulier, un traitement de surface afin de réduire la rugosité du substrat poreux. D'autre part, les propriétés électriques (conductivité, fréquences de relaxation et énergie d'activation) du film dense de 4 μm sont similaires à celles de l'échantillon massif de référence. Malgré les bonnes propriétés électriques des films préparés à partir de suspensions, d'autres études s'avèrent nécessaires pour maîtriser la stabilité des suspensions et ainsi pouvoir garantir une bonne reproductibilité des dépôts.

Nous pouvons conclure que l'atomisation électrostatique ou ESD est une technique adaptée pour l'élaboration de films minces, denses et uniformes d'électrolyte 8YSZ haute performance à partir de suspensions, pour des applications de type SOFC. L'étude est complétée dans le chapitre suivant par l'intégration d'une couche mince préparée à partir d'une suspension Tosoh dans une cellule SOFC complète.

Références bibliographiques

- Arab Pour Yazdi M., Briois P., Georges S., Lapostolle F., Billard A., *Ionics*, 14, (2008), 285-291.
- Arab Pour Yazdi M., Briois P., Georges S., Billard A., *Solid State Ionics*, 180, (2009), 1246-1251.
- Arab Pour Yazdi M., Briois P., Georges S., Shaula A. L., Cavaleiro A., Billard A., *Journal of the Electrochemical Society*, 157, (2010), B1582-B1587.
- Bailly N., Georges S., Djurado E., *Solid State Ionics*, 222-223, (2012), 1-7.
- Bailly N., Djurado E., Georges S., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 15(4), (2012a), F16-F18.
- Balachandran W., Miao P., Xiao P., *Journal of Electrostatics*, 50, (2001), 249-263.
- Basu R. N., Blass G., Buchkremer H. P., Stöver D., Tietz F., E. Wessel E., *The Electrochemical Society Proceedings Series (PV 2001-16)*, Pennington, NJ, 16, (2001), 995.
- Basu R. N., Blass G., Buchkremer H. P., Stöver D., Tietz F., Wessel E., Vinke I. C., *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), 463-471.
- Bernay C., Ringuedé A., Colomban P., Lincot D., Cassir M., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, (2003), 1761-1770.
- Boulfrad S., Influence de la nanostructure sur les propriétés électriques et la stabilité de zircons à l'état massif, Thèse Grenoble INP, (2007), 27.
- Brahim C., Ringuedé A., Gourba E., Cassir M., Billard A., Briois P., *Journal of Power Sources*, 156, (2006), 45-49.
- Brinker C. J., Hurd A. J., Schunk P. R., Frye G. C., Ashley C. S., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147, (1992), 424-436.
- Buchkremer H. P., Diekmann U., De Haart L. G. J., Kabs H., Nabielek H., Stöver D., *Proceedings of the Third European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland*, (1998), 143.

- Cao G.-Z., Brinkman H. W., Meijerink J., De Vries K. J., Burggraaf A. J., *Journal of the American Ceramic Society*, 76, (1993), 2201-2208.
- Cassir M., Goubin F., Bernay C., Vernoux P., Lincot D., *Applied Surface Science*, 193, (2002), 120-128.
- Chen C. C., Nasrallah M. M., Anderson H. U., *Solid State Ionics*, 70/71, (1994), 101-108.
- Chen C. H., Nord-Varhaug K., Schoonman J., *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 4[3], (1996), 189-194.
- Chiodelli G., Malavasi L., Massarotti V., Mustarelli P., Quartarone E., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1505-1512.
- De Souza S., Visco J. S., De Jonghe L. C., *Solid State Ionics*, 98, (1997), 57-61.
- Fleig J., Tuller H. L., Maiera J., *Solid State Ionics*, 174, (2004), 261-270.
- Förthmann R., Blass G., Buchkremer H. P., *The Electrochemical Society Proceedings Series (PV 97-40)*, Pennington, NJ, 40, (1997), 1003.
- Gañan-Calvo A. M., Davila J., Barrero A., *Journal of Aerosol Science*, 28, (1997), 249-275.
- Garbayo I., Tarancon A., Santiso J., Peiro F., Alarcon-Llado E., Cavallaro A., Gracia I., Cané C., Sabaté N., *Solid State Ionics*, 181, (2010), 322-331.
- Garcia G., Caro J., Santiso J., Pardo J. A., Figueras A., Abrutis A., *Chemical Vapor Deposition*, 9, (2003), 279-284.
- Garcia-Sanchez M. F., Pena J., Ortiz A., Santana G., Fandino J., Bizzaro M., Cruz-Gandarilla F., Alonso J. C., *Solid State Ionics*, 179, (2008), 243-249.
- Ge X., Huang X., Zhang Y., Lu Z., Xu J., Chen K., Dong D., Liu Z., Miao J., Su W., *Journal of Power Sources*, 159, (2006), 1048-1050.
- Hammou A., Georges S., *Electrochimie des Solides*, EDP Sciences, (2011).
- Hobein B., Tietz F., Stover D., Kreutz E. W., *Journal of Power Sources*, 105, (2002), 239-242.

- Hütter A. B., Reinhard P., Rupp J. L. M., Gauckler L. J., *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 6070-6078.
- Isenberg A. O., *Solid State Ionics*, 3/4, (1981), 431-437.
- Jaworek A., Sobczyk A. T., *Journal of Electrostatics*, 66, (2008), 197-219.
- Joo J. H., Choi G. M., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1053-1057.
- Joo J. H., Choi G. M., *Journal of the European Ceramic Society*, 27, (2007), 4273-4277.
- Kek D., Panjan P., Wanzenberg E., Jamnik J., *Journal of the European Ceramic Society*, 21, (2001), 1861-1865.
- Kelder E. M., Nijs O. C. J., Schoonman J., *Solid State Ionics*, 68, (1994), 5-7.
- Kerman K., Lai B.-K., Ramanathan S., *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 6214-6218.
- Kim S. D., Hyun S. H., Moon J., Kim J.-H., Song R. H., *Journal of Power Sources*, 139, (2005), 67-72.
- Kim S. M., Son J.-W., Lee K.-R., Kim H., Kim H.-R., Lee H.-W., Lee J.-H., *Journal of Electroceramics*, 24(3), (2010), 153-160.
- Klein J.-M., Hénault M., Roux C., Bultel Y., Georges S., *Journal of Power Sources*, 193, (2009), 331-337.
- Kleitz M., Dessemond L., Kloidt T., *Proceedings of the Third Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japan*, The Solid Oxide Fuel Cell Society of Japan, (1994), 35-44.
- Kokai F., Amano K., Ota H., Ochiai Y., Umemura F., *Journal of Applied Physics*, 72, (1992), 699-704.
- Kosacki I., Suzuki T., Petrovsky V., Anderson H. U., *Solid State Ionics*, 136, (2000), 1225-1233.
- Kosacki I., Rouleau C. M., Becher P. F., Bentley J., Lowndes D. H., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1319-1326.
- La O G. J., Hertz J., Tuller H., Shao-Horn Y., *Journal of Electroceramics*, 13, (2004), 691-695.

- Lintanf A., Mantoux A., Blanquet E., Djurado E., *Journal of Physical Chemistry C*, 111, (2007), 5708-5714.
- Mansilla C., Holgado J. P., Espinos J. P., Gonzalez-Elipé A. R., Yubero F., *Surface and Coatings Technology*, 202, (2007), 1256-1261.
- Marinha D., Rossignol C., Djurado E., *Journal of Solid State Chemistry*, 182, (2009), 1742-1748.
- Matsuzaki Y., Hishinuma M., Yasuda I., *Thin Solid Films*, 340, (1999), 72-76.
- Messier M., Giri A. P., Roy R. A., *Journal of Vacuum Science and Technology*, A2, (1983), 500-503.
- Messing G. L., Zhang S. C., Jayanthi G. V., *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (11), (1993), 2707-2726.
- Nagata A., Okayama H., *Vacuum*, 66, (2002), 523-529.
- Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E., *Chemistry of Materials*, 17, (2005), 902-910.
- Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1451-1460.
- Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E., *Solid State Ionics*, 177, (2006a), 1981-1984.
- Neagu R., Perednis D., Princivalle A., Djurado E., *Surface & Coatings Technology*, 200, (2006b), 6815-6820.
- Newman J., *Journal of the Electrochemical Society*, 113, (1966), 501-502.
- Nguyen T., Djurado E., *Solid State Ionics*, 138, (2001), 191-197.
- Nimat R. K., Joshi R. S., Pawar S. H., *Materials Science and Engineering B*, 137, (2007), 93-98.
- Park I., Ahn J., Im J., Choi J., Shin D., *Ceramics International*, 38, (2011), S481-S484.
- Perednis D., Wilhelm O., Pratsinis S. E., Gauckler L. J., *Thin Solid Films*, 474, (2005), 84-95.

Peters C., Weber A., Butz B., Gerthsen D., Ivers-Tiffée E., *Journal of the American Ceramic Society*, 92, (2009), 2017-2024.

Princivalle A., Nouvelle électrode à gradients pour piles à combustible à oxyde électrolyte solide, Thèse Grenoble INP, (2006).

Raeder H., Simon C., *Journal of the European Ceramic Society*, 13, (1994), 485-491.

Rayleigh J. W. S., *The Theory of Sound*, Vol. 2, Dover, New York (1945), 344.

Rodrigo K., Knudsen J., Pryds N., Schou J., Linderroth S., *Applied Surface Science*, 254, (2007), 1338-1342.

Schlupp M. V. F., Scherrer B., Ma H., Grolig J. G., Martynczuk J., Prestat M., Gauckler L. J., *Physica Statut Solidi A*, 209 (8), (2012), 1414-1422.

Song J.-H., Park S.-I., Lee J.-H., Kim H.-S., *Journal of Materials Processing Technology*, 198, (2008), 414-418.

Tietz F., Dias F. J., Simwonis D., Stöver D., *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (8), (2000), 1023-1034.

Wang L. S., Barnett S. A., *Journal of the Electrochemical Society*, 139, (1992), 1134-1140.

Wang H. B., Xia C. R., Meng G. Y., Peng D. K., *Materials Letters*, 44, (2000), 23-28.

Wang Z.-C., Kim K.-B., *Materials Letters*, 62, (2008), 425-428.

Wanzenberg E., Tietz F., Kek D., Panjan P., Stöver D., *Solid State Ionics*, 164, (2003), 121-129.

Warren B. E., *X-Ray Diffraction*, Dover Publications Inc., New York, 13, (1990), 251-254.

Wilhelm O., Pratsinis S. E., Perednis D., Gauckler L. J., *Thin Solid Films*, 479, (2005), 121-129.

Will J., Mitterdorfer A., Kleinlogel C., Perednis D., Gauckler L. J., *Solid State Ionics*, 131, (2000), 79-96.

Yoo Y., *Journal of Power Sources*, 160, (2006), 202-206.

Zhang Y. W., Jin S., Yang Y., Li G. B., Tian S. J., Jia J. T., Liao C. S., Yan C. H., *Applied Physics Letters*, 77, (2000), 3409-3411.

Zou Y., Zhou W., Sunarso J., Liang F., Shao Z., *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, (2011), 9195-9204.

Chapitre III

Elaboration et test d'une cellule intégrant
un électrolyte préparé par ESD

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'élaboration par ESD à partir d'une suspension d'une couche mince et dense d'épaisseur 4 μm a été présentée. Après un frittage à 1400°C sous air pendant 2 h, le film d'électrolyte présente de bonnes propriétés électriques mais son manque d'étanchéité est mis en évidence par le court-circuit systématique produit par le contact entre une électrode de platine pulvérisée sur la surface de l'électrolyte et le cermet Ni-8YSZ. Les défauts microstructuraux résiduels entraînent la percolation du Pt jusqu'au Ni métallique de l'anode. La membrane électrolytique nécessite donc un traitement thermique favorisant sa densification et ne dégradant pas ses propriétés électriques.

Ce chapitre constitue un complément d'étude dédié à l'optimisation de la microstructure de la membrane électrolytique afin d'améliorer son étanchéité pour être intégrée au sein d'une cellule complète de type SOFC et aux tests électrochimiques sous H_2 .

III.1. Elaboration d'un électrolyte dense et étanche

Les couches minces élaborées par ESD à partir d'une suspension Tosoh sur des substrats NiO-8YSZ et frittées à 1400°C sous air pendant 2 h présentent de bonnes propriétés électriques mais ne sont pas suffisamment étanches pour jouer le rôle de membrane électrolytique dans une cellule complète. L'étude suivante va permettre de comprendre le processus de densification de la couche et d'évaluer les conditions appropriées de frittage pour obtenir une étanchéité suffisante. La caractérisation microstructurale des dépôts est réalisée dans cette partie afin de révéler l'influence de deux paramètres : la température et la durée de frittage sur la morphologie en surface du film mince. L'étude des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance complexe et de l'étanchéité par détection de fuite de gaz sous hélium permettra de valider d'une part, la température de frittage et d'autre part, la durée de frittage.

III.1.1. Effet de la température de frittage

III.1.1.a. Caractérisation microstructurale

L'effet de l'augmentation de la température de frittage, de 1250 à 1400°C, est clairement visible sur la figure III.1. Pour les trois températures différentes de 1250, 1350 et 1400°C, le frittage a été réalisé sous air pendant 2 h (montée et descente en température : 5 K.min⁻¹). La taille moyenne des grains a été estimée sur un échantillon de 50 grains à l'aide du logiciel ImageJ (ImageJ 1.44p, NIH, USA). A 1250°C, les grains ont démarré leur croissance et les joints de grains sont difficilement identifiables ($d_g = 0,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$) (Fig. III.1a). A 1350°C, les grains formés à plus basse température sont connectés les uns aux autres ($d_g = 1,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$) (Fig. III.1b). Les joints de grains sont clairement observables à cette température. De plus, la porosité diminue en augmentant la température de frittage mais les défauts microstructuraux formés à cause de l'état de surface irrégulier du substrat sont encore bien présents. A 1400°C, les grains sont parfaitement connectés et forment un film dense et homogène sur toute la surface du substrat ($d_g = 2,6 \pm 1,0 \mu\text{m}$) (Fig. III.1c). La majorité des défauts microstructuraux de surface ont disparu, et la faible proportion restante semble être à l'origine de la perte d'étanchéité. Il demeure également quelques défauts. Comme le montre l'évolution de la morphologie de surface des dépôts, la température de frittage minimum appropriée, permettant d'obtenir un film dense et uniforme, est de 1400°C. Il n'est donc pas nécessaire d'augmenter davantage cette température.

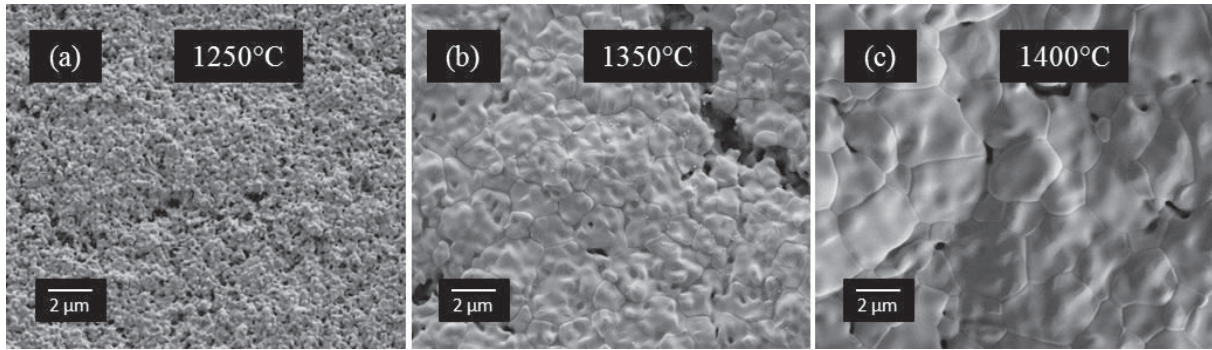


Figure III.1. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ dans les conditions optimisées (Tab. II.4) et recuits sous air pendant 2 h à (a) 1250°C, (b) 1350°C et (c) 1400°C.

III.1.1.b. Caractérisation électrique

Les propriétés électriques des films minces frittés à différentes températures ont été déterminées par des mesures d'impédance réalisées de 300 à 800°C sous un mélange Ar / 10 % H₂ et présentées dans la figure III.2. Comme précédemment, les propriétés des films minces sont systématiquement comparées à celles d'un échantillon massif de même nature que l'on appellera échantillon massif de référence. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles présentées dans le chapitre précédent.

La conductivité totale des films minces a été calculée à partir des spectres d'impédance révélant une seule contribution (un demi-cercle). Le diagramme d'Arrhénius (Fig. III.2a) montre que les échantillons frittés à une température inférieure à 1400°C possèdent une conductivité plus faible que celle du massif. A 700°C, le film mince fritté à 1400°C présente une conductivité de $2,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Les films minces frittés à plus basse température présentent des conductivités 3 à 10 fois plus faibles (frittage à 1250°C : $\sigma = 2,0 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C, frittage à 1350°C : $\sigma = 6,4 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C). Cette diminution de conductivité est liée à la microstructure du dépôt [Talebi 2010]. A 1250°C et à 1350°C, le processus de frittage est incomplet et ne permet pas la formation d'une couche dense. La conductivité intragranulaire dépend principalement de la densité relative de l'électrolyte [Chen 2002]. La porosité augmente la résistance de la couche.

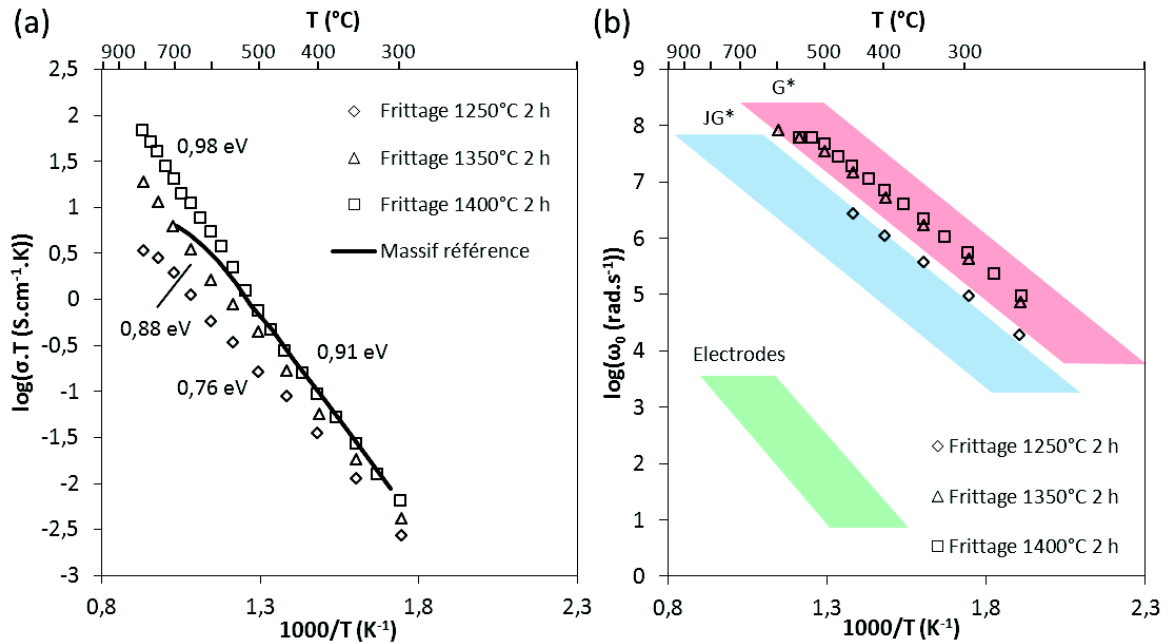


Figure III.2. Evolution (a) de la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius de l'échantillon massif de référence et de films minces élaborés par ESD à partir d'une suspension et frittés à différentes températures pendant 2 h ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

Une diminution de l'énergie d'activation est également observée pour des films frittés à plus basse température. Pour une diminution de la température de frittage de 1400 à 1250°C, l'énergie d'activation diminue de 0,98 à 0,76 eV (Fig. III.2a). La même observation a été faite dans le cas de films minces de YSZ déposés par « Electron Beam Physical Vapor Deposition » (EB-PVD) [Jung 2006]. Les auteurs expliquent que l'énergie d'activation est liée à la densité de joints de grains.

Enfin, l'évolution des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius (Fig. III.2b) montre qu'une température de frittage de 1250°C est insuffisante. L'augmentation de cette température de 1250 à 1400°C permet de densifier l'échantillon et de limiter l'effet de blocage induit par les joints de grains.

Cette première partie a permis de valider la température de frittage appropriée pour le traitement thermique post-élaboration des films minces. La température de 1400°C sera retenue pour la suite de l'étude.

III.1.2. Effet de la durée de frittage

III.1.2.a. Caractérisation microstructurale et mesures d'étanchéité

Le but étant d'obtenir une couche mince étanche, la durée de frittage a été augmentée de 2 à 12 h pour une température de frittage de 1400°C sous air. Plusieurs échantillons ont été

élaborés afin de suivre l'influence de ce paramètre sur l'étanchéité de la membrane. Les observations MEB sont représentées dans la figure III.3. Les trois échantillons caractérisés ci-dessous ont été frittés à 1400°C sous air pendant 2, 4 et 12 h, respectivement (montée et descente en température : 5 K.min⁻¹).

La caractérisation microstructurale permet d'observer le grossissement des grains avec l'augmentation de la durée de frittage. Le grossissement des grains s'accompagne de la densification de la couche mince. Un traitement des images MEB à l'aide du logiciel ImageJ (ImageJ 1.44p, NIH, USA) a permis l'estimation de la taille moyenne des grains. L'étude a été effectuée sur un échantillon de 50 grains. L'augmentation de la durée de frittage de 2 à 12 h à 1400°C entraîne un grossissement moyen de la taille des grains d'environ 2 µm. Pour une durée de 2 h (Fig. III.3a), la taille moyenne des grains est de $2,6 \pm 1,0$ µm. Pour une durée de 4 h (Fig. III.3b), la taille moyenne des grains est de $3,8 \pm 1,8$ µm. Pour une durée de 12 h (Fig. III.3c), la taille moyenne des grains est de $4,5 \pm 1,5$ µm. La densification induite comble la majorité des défauts de type porosité ouverte et fermée.

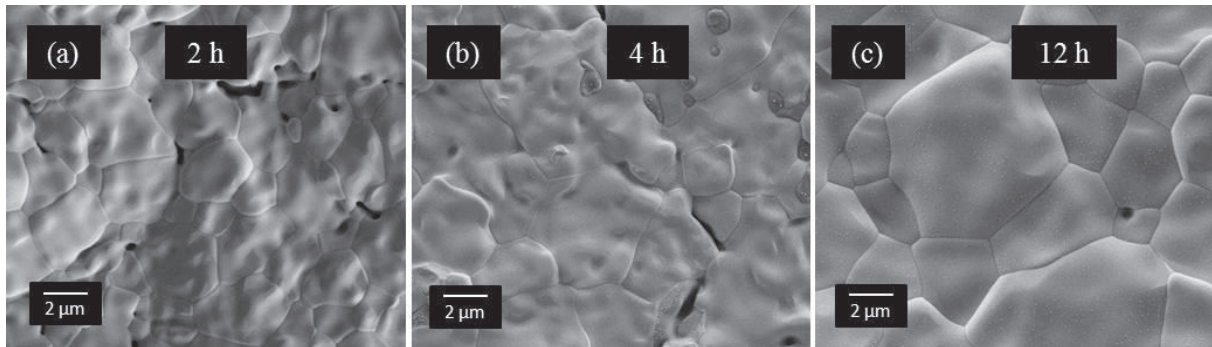


Figure III.3. Micrographies MEB de films minces d'électrolyte 8YSZ déposés par ESD sur un substrat NiO-8YSZ dans les conditions optimisées (Tab. II.4) et recuits à 1400°C sous air pendant (a) 2 h, (b) 4 h et (c) 12 h.

Les mesures d'étanchéité ont été réalisées à l'aide d'un détecteur de fuite (Pfeiffer Vacuum, HLT260, Asslar) au centre de recherche de Jülich. Le gaz utilisé est l'hélium. Il est acheminé sous pression au niveau de la surface de la demi-cellule (anode + électrolyte) scellée, de surface connue (0,79 cm²). Le dispositif permet de calculer la vitesse de fuite du gaz par unité de surface de l'échantillon pour une pression donnée. La valeur seuil de cette vitesse de fuite du gaz, estimée par le centre de recherche de Jülich, au-delà de laquelle la membrane n'est pas considérée comme étant suffisamment étanche pour être intégrée dans une cellule complète est de 2×10^{-5} mbar.L.s⁻¹.cm⁻² sous 100 mbar d'hélium. Plusieurs échantillons ont été

soumis à ce test d'étanchéité pour lesquels seule la durée de frittage diffère. Les échantillons testés ont été frittés à 1400°C sous air pendant 2, 8, 10 et 12 h, respectivement. La figure III.4 présente l'évolution de la vitesse de fuite par unité de surface sous 100 mbar d'hélium en fonction de la durée de frittage.

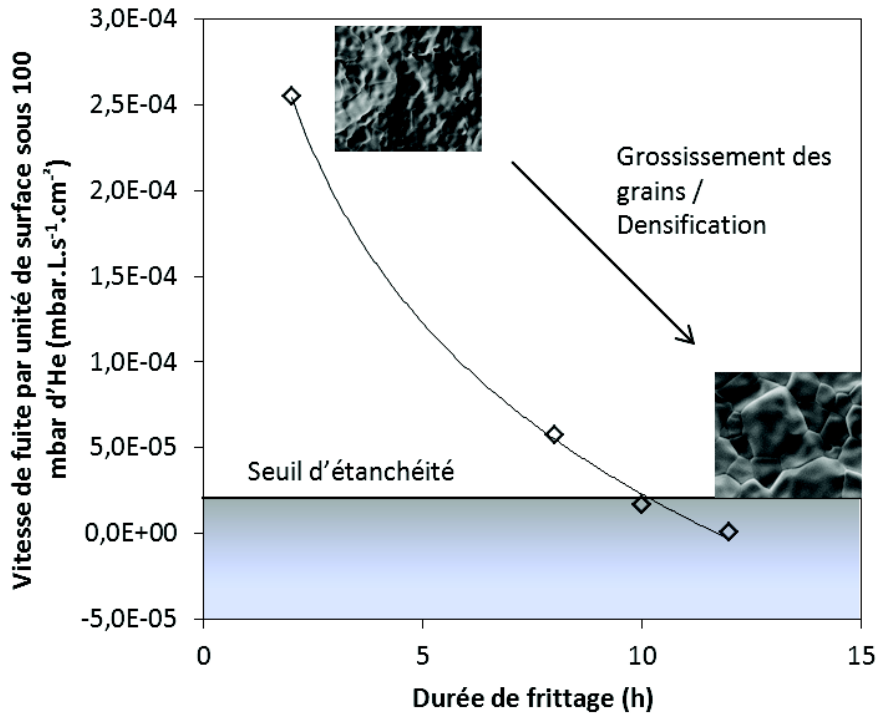


Figure III.4. Evolution de la vitesse de fuite par unité de surface, sous 100 mbar d'hélium, des films minces d'électrolyte en fonction de la durée de frittage à 1400°C sous air.

Les résultats montrent qu'une durée de frittage minimum de 10 h, à une température de 1400°C sous air, est nécessaire pour assurer l'étanchéité de l'électrolyte. Pour une durée de 12 h, la vitesse de fuite est de $7,6 \times 10^{-7}$ mbar.L.s⁻¹.cm⁻², soit largement inférieure à la valeur seuil de $2,0 \times 10^{-5}$ mbar.L.s⁻¹.cm⁻². Après son élaboration par ESD à partir d'une suspension Tosoh, l'électrolyte 8YSZ doit être fritté à 1400°C sous air pendant 12 h afin de présenter une microstructure dense et homogène, ainsi qu'une bonne étanchéité.

III.1.2.b. Caractérisation électrique

Il est maintenant nécessaire de vérifier si le traitement thermique de longue durée de 12 h n'a pas dégradé les propriétés électriques des films minces. Pour cela, des mesures d'impédance ont été menées sur deux échantillons élaborés dans les mêmes conditions mise à part la durée de frittage, 2 h pour l'un et 12 h pour l'autre. Les propriétés électriques de ces échantillons sont présentées dans la figure III.5.

Après un frittage à 1400°C sous air pendant 12 h, le film mince présente une conductivité comparable à celle de l'échantillon massif de référence (Fig. III.5a). Cependant, le tracé d'Arrhénius apparaît légèrement en dessous de celui du massif ou de celui de l'échantillon fritté pendant 2 h dans les mêmes conditions. Toutefois, compte tenu des incertitudes de mesures, l'écart n'est pas significatif. De plus, les fréquences de relaxation de l'échantillon fritté pendant 12 h apparaissent dans le domaine des grains (Fig. III.5b). Cette information indique que le grossissement des grains et la densification n'entraînent pas d'effet de blocage significatif de la conductivité ionique au sein du matériau.

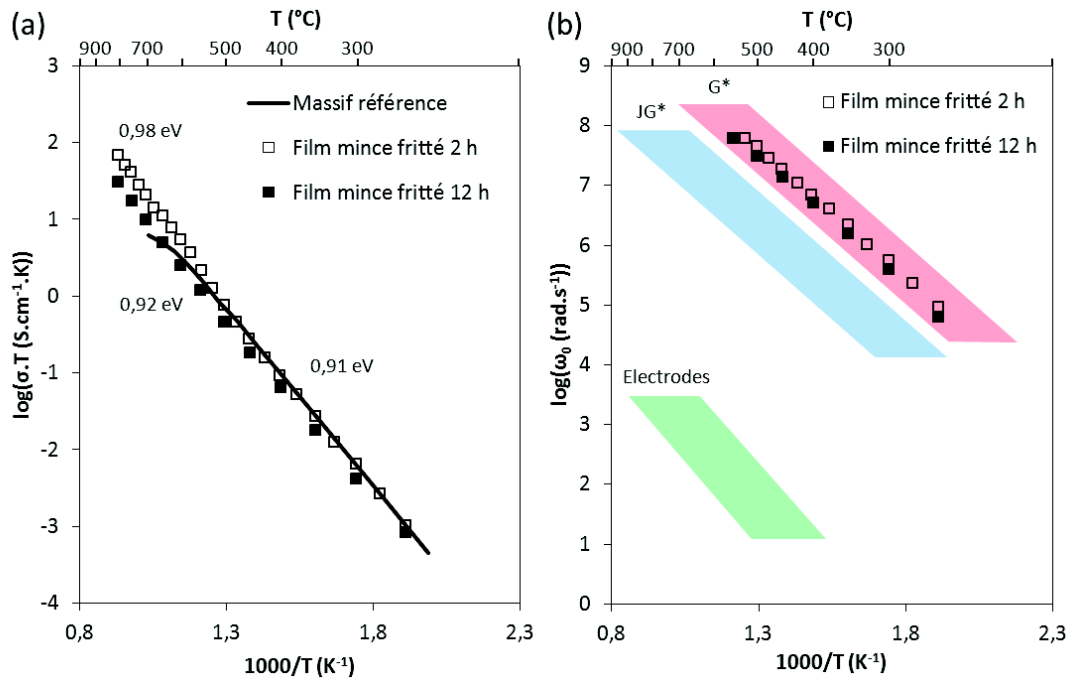


Figure III.5. Evolution (a) de la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius de l'échantillon massif de référence et de films minces élaborés par ESD à partir d'une suspension et frittés à 1400°C sous air pendant 2 h et 12 h ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

Cette étude renseigne sur la durée de frittage nécessaire pour obtenir une membrane d'électrolyte étanche. Les résultats ont montré que l'électrolyte peut être considéré comme étanche à partir de 10 h de frittage à 1400°C sous air (montée et descente en température : 5 K.min⁻¹). Cependant, la durée de frittage sera fixée à 12 h afin d'atteindre une valeur expérimentale de la tension d'abandon de la cellule proche de la valeur théorique, calculée à partir de l'équation de Nernst, lors des tests électrochimiques après réduction complète de l'oxyde de nickel contenu dans le composite NiO-8YSZ. Ce frittage de longue durée ne dégrade pas de façon significative les propriétés électriques du film mince. L'électrolyte présente toujours de bonnes performances et peut être intégré au sein d'une cellule complète.

III.1.2.c. Conséquences microstructurales du frittage de longue durée

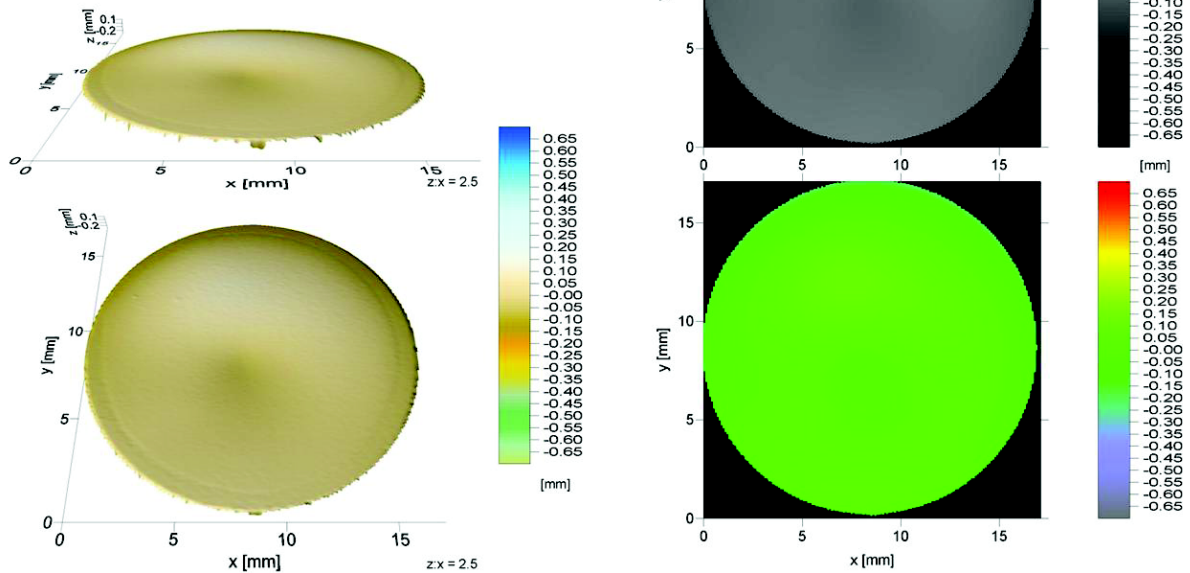
Le dépôt du film mince, réalisé par ESD à partir d'une suspension Tosoh, est effectué sur un substrat poreux pré-fritté à 1230°C. Cette température correspond à celle à laquelle la zircone yttrée commence son retrait. Ce pré-frittage permet donc d'assurer un retrait simultané du substrat et de l'électrolyte lors du frittage final à 1400°C, et ainsi d'éviter les contraintes mécaniques et la dégradation de la couche mince. Cependant, le frittage de longue durée entraîne une déformation de l'échantillon mise en évidence par des tests effectués au centre de recherche de Jülich à l'aide d'un profilomètre optique (CT350T, CyberTechnologies) en utilisant un seul capteur (capteur supérieur). Le capteur utilisé est un capteur confocal de lumière blanche (CHR10000, CyberTechnologies) exploitant l'aberration chromatique du système de lentilles optiques. Les résultats sont présentés dans la figure III.6. Après 2 h de frittage, la déformation ou déflection (distance entre la base et le sommet de l'échantillon) est de 0,24 mm (Fig. III.6a).

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-1

(a) Film mince fritté à 1400°C sous air pendant 2 h

Deflection = 0,24 mm (101_OS_smooth)

172 x 343 pts 17.100 x 17.100 x 0.378 mm (step size: 100.00 x 50.00 µm)



29.5.2012 17:31 by r.muecke with Layer Surface Script V. 1.1; D:\Scans_2012\Muecke\Durchbiegung-Disks\upper side\101_OS_smooth_multi.srf

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, IEK-1

(b) Film mince fritté à 1400°C sous air pendant 12 h
Deflection = 1,30 mm (107_OS_smooth)

172 x 343 pts 17.100 x 17.100 x 1.387 mm (step size: 100.00 x 50.00 µm)

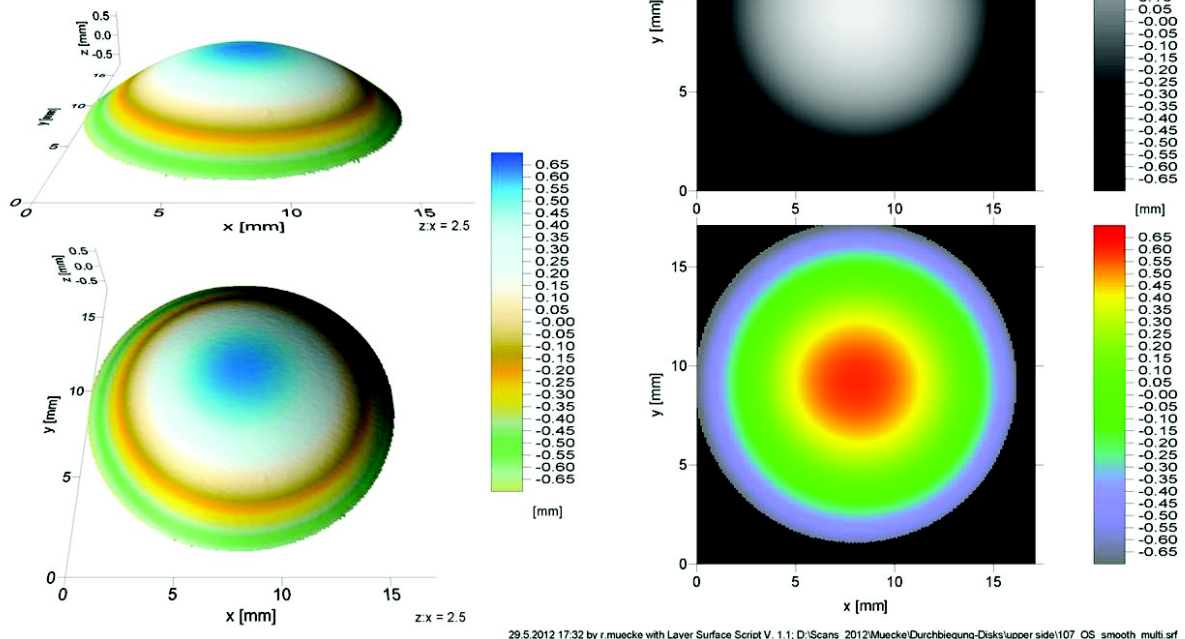


Figure III.6. Déformation de la demi-cellule en fonction de la durée de frittage effectuée à 1400°C sous air pendant (a) 2 h et (b) 12 h.

Si l'on augmente cette durée de frittage à 12 h, la déflexion atteint une valeur de 1,30 mm (Fig. III.6b). La déformation est alors visible à l'œil nu, la demi-cellule est bombée. Cette déformation empêche le montage de la cellule complète en banc de tests. En effet, la cellule doit être parfaitement plane afin d'être scellée dans une bague support en alumine. Pour éviter cette déformation, la vitesse de montée en température doit être diminuée de moitié (de 5 K.min⁻¹ à 2,5 K.min⁻¹). Cela permet d'obtenir le résultat présenté dans la figure III.7. Après le frittage, le retrait est de 14 % et aucune déformation n'est observée.

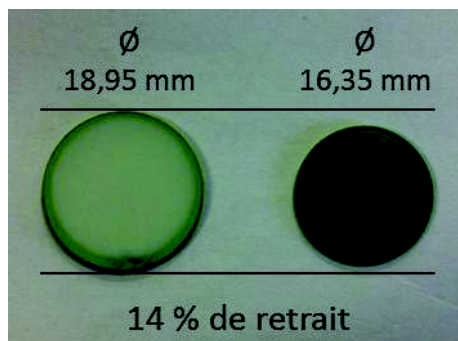


Figure III.7. Photographie illustrant l'effet du frittage longue-durée (12 h à 1400°C sous air) sur le substrat pré-fritté à 1230°C.

Après élaboration et traitement thermique, la demi-cellule présente une microstructure dense et homogène, une bonne étanchéité, de bonnes propriétés électriques et aucune déformation physique. De plus, l'état de surface de l'électrolyte présente une rugosité suffisamment faible pour permettre l'élaboration de la cathode sans compromettre la qualité de l'interface électrolyte / cathode. La partie suivante traite de l'élaboration de la cathode par spray 3D.

III.2. Elaboration de la cellule complète et tests électrochimiques

III.2.1. Elaboration de la cathode

III.2.1.a. Méthode expérimentale

Les dépôts ont été effectués par spray 3D à l'aide d'une plate-forme robotisée IAI Table Top TT couplée à une valve de pulvérisation Techcom (Fig. III.8a) à la plateforme M2E du LEPMI. Les paramètres à optimiser pour obtenir une couche d'épaisseur et de porosité contrôlées sont les suivants :

- (i) Le dispositif est alimenté en air comprimé de pression P_{tot} permettant d'alimenter différents circuits : $P_{\text{tot}} = P_{\text{prod}} + P_{\text{pulv}} + P_{\text{valve}}$
 - La pression de produit P_{prod} agit sur la barbotine contenue dans la seringue (Fig. III.8b) et permet de contrôler la quantité de matière atomisée, et donc l'épaisseur du dépôt.
 - La pression de pulvérisation P_{pulv} permet de contrôler la largeur du spray généré.
 - La pression P_{valve} permet d'actionner le piston au sein de la valve de pulvérisation.

Les pressions P_{prod} et P_{pulv} sont ajustables à l'aide des manomètres visibles sur la photographie présentée dans la figure III.8c.

- (ii) L'unité de contrôle offre la possibilité d'ajuster la position verticale de la valve (axe z (Fig. III.8a)) et donc la distance de travail (valve-échantillon).
- (iii) L'unité de contrôle permet également de piloter la vitesse de déplacement de la valve selon l'axe y.
- (iv) L'ouverture de valve (OV) est réglable à l'aide de la molette jaune (Fig. III.8b) qui fait pression sur un ressort comprimant le piston de la valve. Plus l'OV est grande, plus le ressort est comprimé (augmentation de P_{valve}) et plus la quantité de matière libérée est importante.

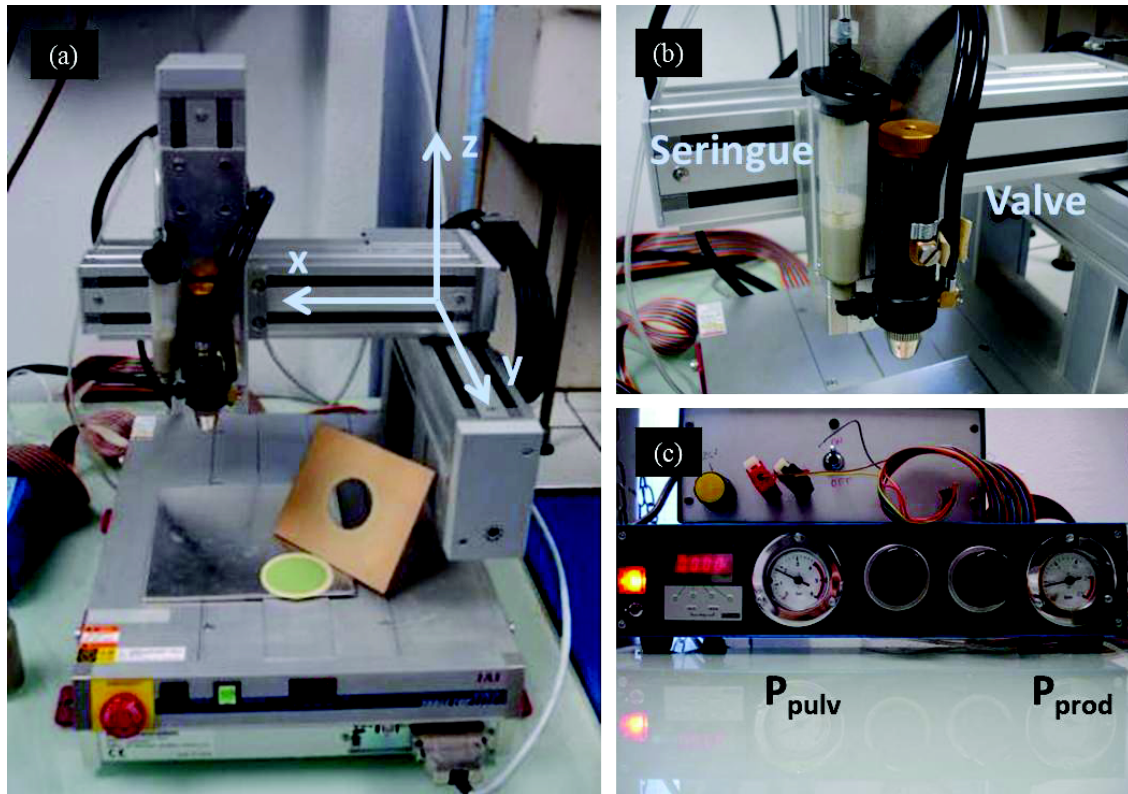


Figure III.8. Photographies illustrant (a) le dispositif de spray 3D, (b) sa valve de pulvérisation et la seringue permettant son approvisionnement, et (c) le contrôleur de pression.

Tous ces paramètres sont ajustables et permettent le contrôle de la microstructure du film déposé.

Le spray est généré à partir d'une encre de composition suivante (en pourcentage massique) : 40 % de poudre, 30 % d'éthanol, 27 % de terpinéol, 2 % de polyvinylbutirol (PVB), 1 % de polyvinylpyrrolidone (PVP). Les poudres utilisées sont des poudres commerciales de zircone yttrée (8 %mol. d'oxyde d'yttrium, Tosoh Corp., Japan) (8YSZ) et de manganite de lanthane ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, Praxair) (LSM). Le PVB est un liant (ou plastifiant) et permet d'ajuster la viscosité de la barbotine pour sa pulvérisation. Le PVP est un dispersant et permet de maintenir les grains en suspension. Les solvants sont choisis de façon à obtenir une suspension stable. Le mélange est mis en présence de billes de zircone de diamètre 3 mm et agité à l'aide d'un mélangeur automatique (Turbula) pendant 12 h.

La cathode est une bi-couche constituée d'une couche composite LSM-8YSZ (50:50, % massique) et d'une couche de LSM pur. Chaque couche est déposée en plusieurs passages et recuite séparément à 1200°C sous air pendant 2 h. L'échantillon est placé à l'étuve à 100°C pendant 30 min après chaque passage. Les paramètres et les conditions de dépôt des couches déposées sont présentés dans le tableau III.1.

Couche déposée	Pression (bar)			v (mm.s ⁻¹)	h (cm)	OV	Nb de passage	Etuve (entre chaque passage)	Traitement thermique
	P _{prod}	P _{pulv}	P _{valve}						
LSM-8YSZ	0,5	1,5	3	100	20	2	2	100°C 30 min	1200°C air 2 h
LSM	0,5	1,5	3	100	20	2	4	100°C 30 min	1200°C air 2 h

Tableau III.1. Paramètres et conditions de dépôt de la cathode par spray 3D.

III.2.1.b. Elaboration en cellule symétrique et tests électriques

Afin de s'assurer du bon fonctionnement de la cathode et d'évaluer ses performances, des mesures électriques sont effectuées par spectroscopie d'impédance en configuration 2 électrodes sur une cellule symétrique (Fig. III.9). Le substrat utilisé pour les mesures est une pastille dense de YSZ (densité relative 98 %, diamètre 18 mm, épaisseur 1 mm). Les mesures d'impédance sont réalisées sous air de 500 à 800°C à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (Solartron SI 1250) couplé à une interface électrochimique (Solartron SI 1287) dans une gamme de fréquences de 10⁻³ à 10⁵ Hz avec un signal d'amplitude 0,05 V. Des grilles de platine sont pressées sur chaque couche de la cathode afin de collecter le courant. Le logiciel ZPlot (ZPlot 3.1c, Scribner Associates, Inc.) est utilisé pour l'acquisition des spectres d'impédance et le logiciel ZView (ZView 3.1c, Scribner Associates, Inc.) est utilisé pour traiter les données.

La figure III.9 montre la morphologie des différentes couches facilement discernables de la cathode. La micrographie MEB en coupe permet d'estimer l'épaisseur des deux couches de la cathode, élaborées selon les conditions détaillées précédemment (Tab. III.1), et d'observer la microstructure. Les couches composite et LSM présentent une microstructure poreuse et une épaisseur de 10 µm et 35 µm, respectivement. En plus de la microstructure poreuse nécessaire à l'acheminement des gaz, les observations MEB mettent en évidence la répartition homogène des particules de 8YSZ et de LSM formant un réseau intime, qui élargit la zone de points triples et donc la zone effective de réaction d'électrode. Finalement, après recuit, les couches semblent adhérer parfaitement réduisant ainsi les problèmes de blocage liés aux interfaces.

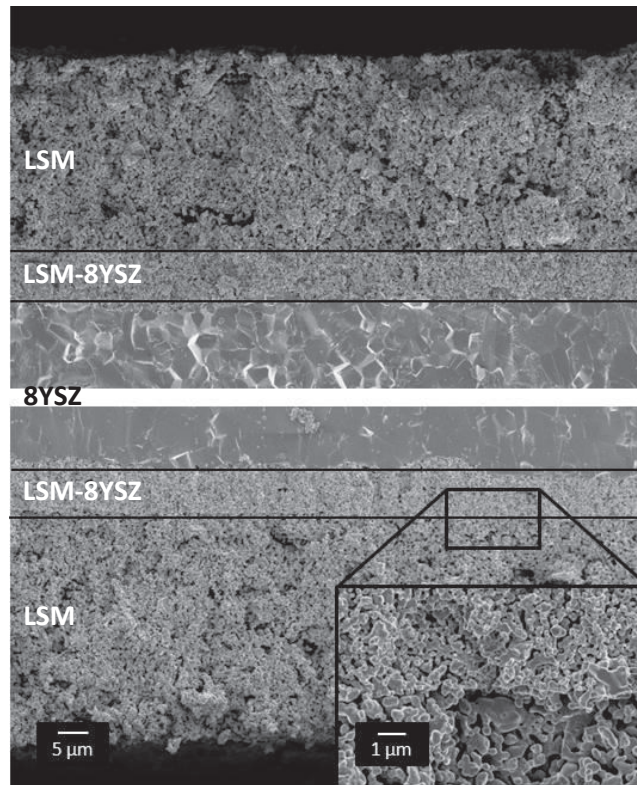


Figure III.9. Micrographie MEB en coupe de la cathode (LSM-8YSZ + LSM) élaborée en cellule symétrique sur un substrat dense de 8YSZ.

Les résultats obtenus à partir des mesures électriques sont donnés ci-dessous (Fig. III.10). La résistance spécifique de surface (ASR) de la cathode a été calculée à partir de la résistance de polarisation R_{pol} que l'on multiplie par la surface active de l'électrode, soit $2,65 \text{ cm}^2$. R_{pol} est égale à la valeur de résistance, correspondant au diamètre du demi-cercle du diagramme d'impédance, divisée par 2 (cellule symétrique). La résistance diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur de $1,41 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C . Cette résistance peut être jusqu'à quatre fois moins importante en optimisant la cathode, notamment en augmentant l'épaisseur de la couche composite et en diminuant celle du collecteur de courant LSM.

L'énergie d'activation a été calculée à partir de l'évolution de $\ln(T/ASR)$ en coordonnées d'Arrhénius (Fig. III.10). La valeur obtenue est d'environ 1 eV. J. Van Herle publie des valeurs d'énergie d'activation d'environ 1 eV pour des cathodes de type pérovskite [Van Herle 1996]. Les travaux de Murray et Barnett révèlent des valeurs énergies d'activation d'environ 1,6 eV pour une cathode LSM pure et d'environ 1,5 eV pour des cathodes composites LSM-YSZ [Murray 1998, Murray 2001]. Nos valeurs concordent avec celles trouvées dans la littérature.

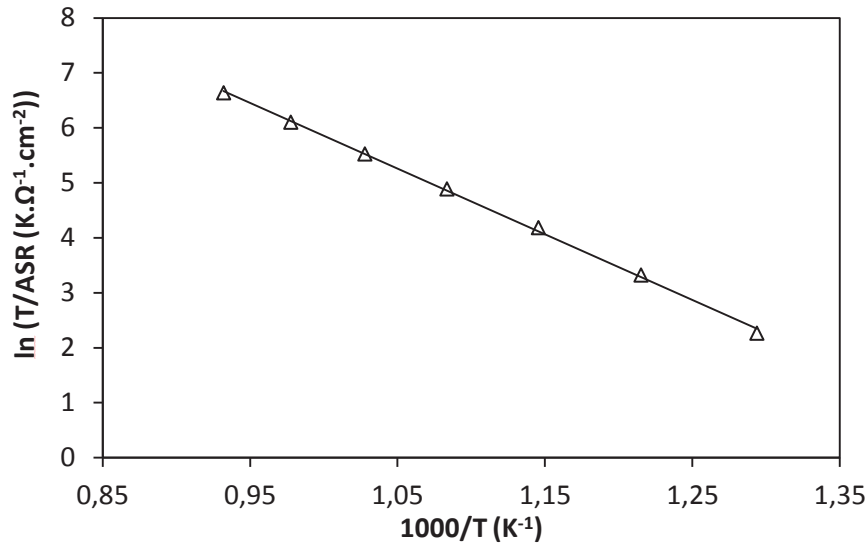


Figure III.10. Evolution en fonction de la température de $\ln (T/ASR)$ en coordonnées d'Arrhénius de la cathode non-optimisée.

La morphologie et les propriétés électriques de la cathode élaborée par spray 3D ne sont pas optimisées mais sont suffisamment bonnes et adaptées à l'élaboration d'une cellule complète de SOFC.

III.2.2. Cellule complète intégrant l'électrolyte préparé par ESD

Une cellule complète de SOFC est élaborée à partir des composants décrits précédemment : l'électrolyte préparé par ESD à partir d'une suspension et la cathode fabriquée par spray 3D. La caractérisation microstructurale et les tests électrochimiques sous H_2 sont présentés dans la partie suivante.

III.2.2.a. Caractérisation microstructurale et conditions de tests de la cellule

Lors de l'élaboration de la cathode sur l'électrolyte (selon les conditions répertoriées dans le tableau III.1), un masque est utilisé afin d'obtenir une surface active de $0,5 \text{ cm}^2$. La cellule complète est composée des éléments suivants :

- une anode support NiO-8YSZ Jülich (épaisseur 1 mm, diamètre 19 mm),
- un électrolyte 8YSZ élaboré par ESD à partir d'une suspension Tosoh (épaisseur $5 \mu\text{m}$, diamètre 18 mm),
- une cathode composite LSM-8YSZ élaborée par spray 3D (épaisseur $10 \mu\text{m}$, diamètre 8 mm),

- une cathode (collecteur de courant) LSM élaborée par spray 3D (épaisseur 35 μm , diamètre 8 mm).

La micrographie MEB en coupe (Fig. III.11) permet d'identifier clairement les différentes couches de la cellule.

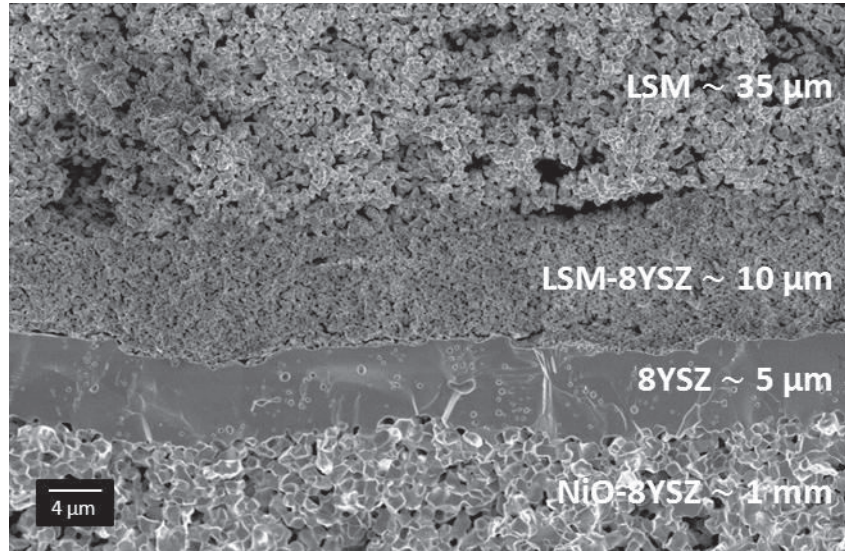


Figure III.11. Micrographie MEB en coupe d'une cellule complète de SOFC intégrant un électrolyte mince élaboré par ESD à partir d'une suspension Tosoh.

Le schéma du montage de la cellule dans le banc de mesures est présenté dans la figure III.12. La cellule est fixée et scellée sur une bague support d'alumine à l'aide d'une colle de cyanoacrylate (Cyanolube HK Wentworth Ltd.) et d'un verre de scellement (Schott 8422). Cette bague est fixée entre deux tubes d'alumine constituant les chambres anodique et cathodique. L'ensemble est placé dans la chambre de garde du four, où circule de l'argon, et soumis à une montée en température jusqu'à 870°C sous argon. A cette température, le verre scelle la cellule et assure l'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique. La température est ensuite abaissée à 800°C, température à laquelle les tests électrochimiques sont effectués. Avant cela, l'étanchéité entre la chambre de garde et l'ensemble chambre anodique – cellule – chambre cathodique est réalisée en pressant les joints d'or placés entre la bague support et les tubes d'alumine (Fig. III.12).

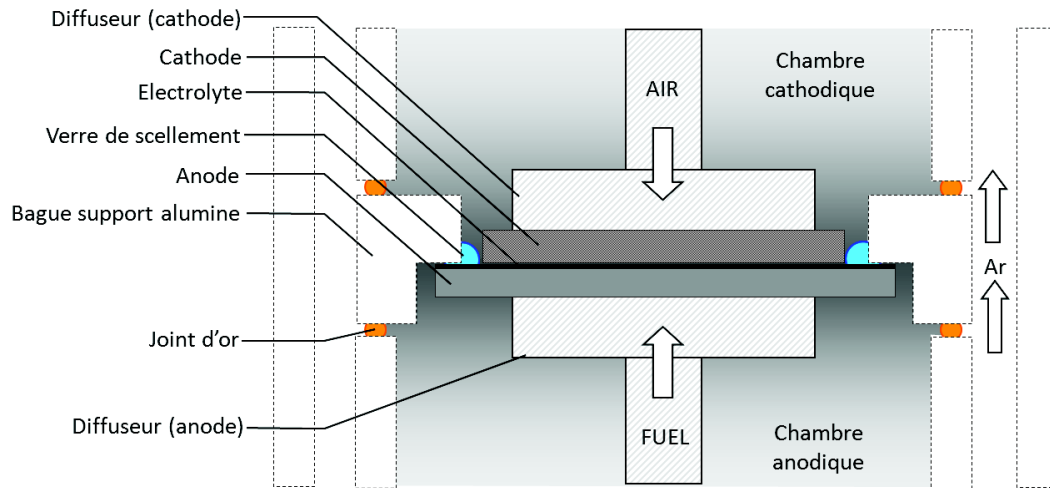


Figure III.12. Schéma représentatif du montage de la cellule complète ESD dans le banc de mesures 2 atmosphères.

Les détails techniques relatifs au montage et au banc de mesures lui-même seront donnés dans le chapitre IV décrivant l'étude expérimentale d'une cellule de SOFC fonctionnant sous méthane pur.

A 800°C , les diffuseurs de gaz permettent d'injecter de l'air à la cathode avec un débit de 3 L.h^{-1} et 2 gaz à l'anode : Ar et H_2 avec des débits respectifs de 2 et $0,5 \text{ L.h}^{-1}$. L'hydrogène va alimenter la cellule mais également amorcer la réduction de l'anode composite NiO-8YSZ.

III.2.2.b. Résultats et discussion

Le suivi du potentiel à l'abandon de la cellule (OCV) est assuré en temps réel par un multimètre (HP 34401A) et représenté dans la figure III.13. Avant réduction, l'OCV est de $0,06 \text{ V}$ et augmente avec l'augmentation progressive du débit d'hydrogène à l'anode. Le débit d'argon reste constant, 2 L.h^{-1} , et le débit d'hydrogène est augmenté de 0 à 2 L.h^{-1} par pas de $0,5 \text{ L.h}^{-1}$ toutes les 30 min. Au bout de 75 min sous H_2 , l'OCV atteint une valeur stable de $1,13 \text{ V}$ cohérente avec la valeur théorique calculée à partir de l'équation de Nernst à 800°C et en présence de 3 % de vapeur d'eau (Eq. I.6). Cette approche constitue un test très précis et fiable d'étanchéité de l'électrolyte. Nous pouvons également affirmer avec certitude que l'oxyde de nickel, contenu dans le composite NiO-8YSZ, est complètement réduit après 90 min sous H_2 à 800°C .

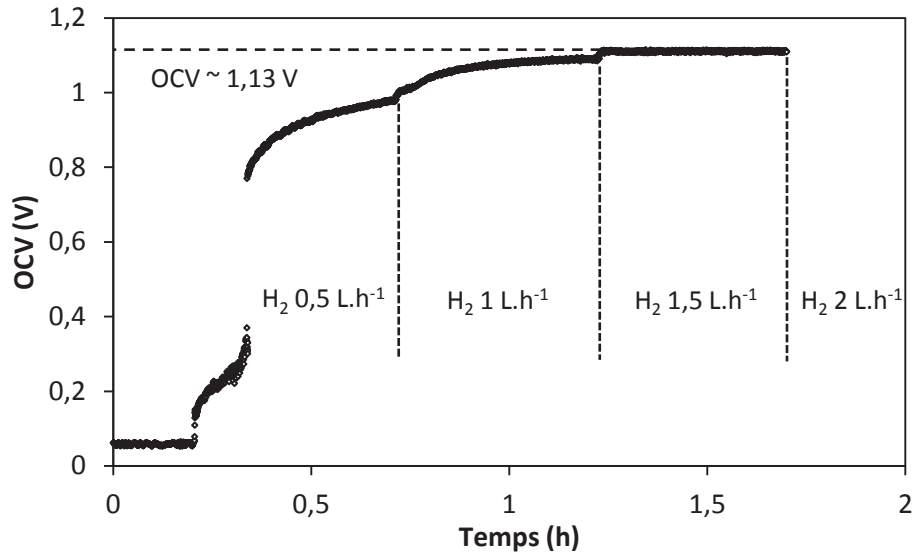


Figure III.13. Suivi du potentiel à l'abandon de la cellule complète lors de la réduction de NiO contenu dans NiO-8YSZ sous Ar / 10 % H₂.

Après réduction complète de l'oxyde de nickel, des tests électrochimiques à 800°C ont été effectués afin d'évaluer les performances de la cellule. Les débits utilisés pour ces tests sont les suivants : 4 L.h⁻¹ (2 L.h⁻¹ d'hydrogène + 2 L.h⁻¹ d'argon) à l'anode et 3 L.h⁻¹ d'air à la cathode. Il est important de préciser que ces débits n'ont pas été optimisés et qu'ils ne permettent pas d'atteindre un taux d'utilisation satisfaisant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.14. Chaque point a été relevé à l'état stationnaire.

Un test de fonctionnement a été réalisé à « t = 0 », la cellule n'ayant pas encore débité. La densité de courant déduite au maximum de la courbe de puissance (0,16 W.cm⁻²) à un potentiel de 0,4 V est de 0,40 A.cm⁻² à 800°C. Les performances sont moyennes et en-dessous de celles obtenues par Perednis *et al.* pour un système quasi-similaire intégrant un électrolyte, d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1,2 μm, élaboré par ESD et une cathode LSCF optimisée. En effet, à 770°C, la densité de courant obtenue au maximum de la courbe de puissance (0,32 W.cm⁻²) est de 0,55 A.cm⁻² [Perednis 2004]. Ces résultats sont obtenus malgré une tension d'abandon de 0,81 V due aux défauts microstructuraux dégradant l'étanchéité de l'électrolyte.

Par la suite, deux tests potentiostatiques à 0,6 V ont été réalisés pendant 120 min et 120 h. Les courbes de polarisation et de puissance obtenues après ces tests (Fig. III.14) permettent d'estimer la stabilité de la cellule. Après 120 h de fonctionnement à 0,6 V et 800°C, la densité de courant relevée est de 0,20 A.cm⁻² pour une densité de puissance de 0,12 W.cm⁻². La dégradation des performances est d'environ 10 % après 120 h soit moins de 0,1 %.h⁻¹.

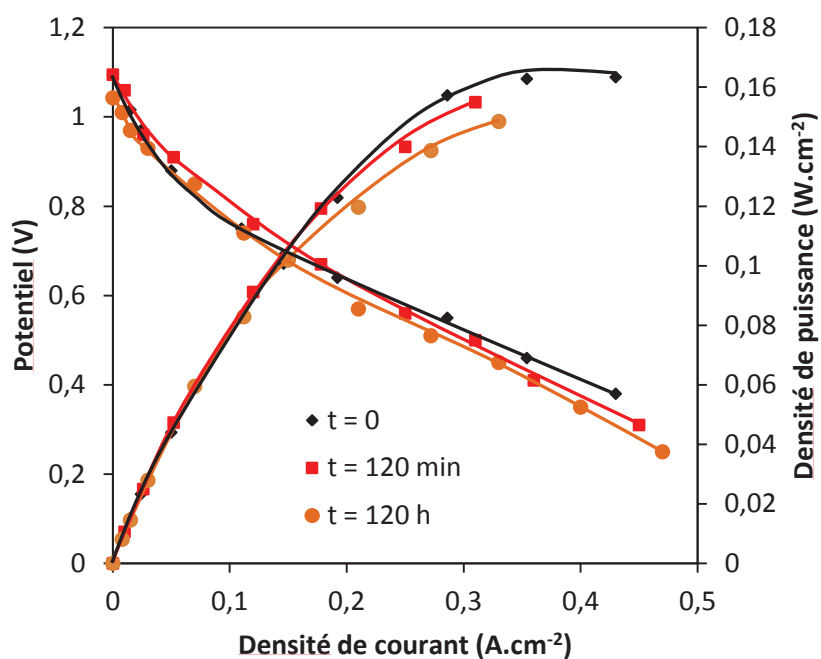


Figure III.14. Courbes de polarisation et courbes de puissance de la cellule complète testée à 800°C sous 2 L.h⁻¹ d'hydrogène après différents temps de fonctionnement : t = 0, t = 120 min et t = 120 h sous polarisation (0,6 V).

La cathode et le taux d'utilisation ne sont pas optimisés, de meilleures performances sont attendues, mais la cellule est relativement stable après plus de 100 h de fonctionnement à 800°C sous H₂, ce qui constitue un résultat prometteur pour la suite.

Conclusion

Cette étude expérimentale a consisté à élaborer une cellule complète de SOFC et à évaluer ses performances électrochimiques dans un banc de mesures. La cellule est constituée d'une anode Ni-8YSZ sur laquelle a été déposé un électrolyte 8YSZ par ESD à partir d'une suspension à base de la poudre Tosoh, d'une cathode composite LSM-8YSZ et d'un collecteur de courant LSM par spray 3D.

Dans un premier temps, une étude sur le frittage de l'électrolyte, dont l'élaboration est présentée dans le chapitre II, a été réalisée dans le but d'obtenir une couche étanche sans dégrader ses propriétés électriques. La durée de frittage à 1400°C de l'électrolyte a été augmentée jusqu'à ce que le seuil d'étanchéité soit franchi. Un frittage à 1400°C sous air pendant 12 h, avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 2,5 K.min⁻¹, est nécessaire à l'obtention d'une couche mince étanche.

Par la suite, une cellule complète de SOFC a été élaborée à partir de cette couche d'électrolyte étanche et d'une cathode non-optimisée, présentant des propriétés électriques moyennes mais une microstructure satisfaisante. La cellule a ensuite été montée dans un banc de mesures qui sera décrit plus en détails dans le chapitre IV. Après une réduction sous H₂ effectuée selon la procédure fournie par le centre de recherche de Jülich, le potentiel à l'abandon de la cellule atteint une valeur de 1,13 V, correspondant au potentiel théorique de Nernst à 800°C. La cellule de SOFC a ensuite été soumise à des tests électrochimiques à 800°C sous hydrogène en présence d'argon. Pour le premier test de fonctionnement, la densité de courant au maximum de la courbe de puissance déduite de la courbe de polarisation est d'environ 0,40 A.cm⁻² à 0,4 V. Un test potentiostatique à 0,6 V pendant 120 h a permis de constater une dégradation des performances de la cellule de l'ordre de 0,1 %.h⁻¹. La cellule intégrant l'électrolyte préparé ESD présente une stabilité discutable sous polarisation mais cette étude est prometteuse pour la suite des tests à effectuer.

Une étude expérimentale complète sur des cellules de SOFC testées dans le même banc de mesures et fonctionnant sous H₂ et CH₄ est présentée dans le chapitre suivant. L'électrolyte préparé par ESD n'a cependant pas été intégré dans ces cellules pour des raisons liées à la planification du projet.

Références bibliographiques

Chen X. J., Khor K. A., Chan S. H., Yu L. G., *Materials Science and Engineering*, A335, (2002), 246-252.

Jung H. Y., Hong K. S., Kim H., Park J. K., Son J. W., Kim J., *Journal of the Electrochemical Society*, 153, (2006), A961-A966.

Murray E. P., Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 110, (1998), 235-243.

Murray E. P., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 143, (2001), 265–273.

Perednis D., Gauckler L. J., *Solid State Ionics*, 166, (2004), 229-239.

Talebi T., Haji M., Raissi B., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 9420-9426.

Van Herle J., A.J. McEvoy A. J., K. Ravindranathan Thampi K., *Electrochimica Acta*, 41 (1996), 1447-1454.

Chapitre IV

Mise au point, optimisation et durabilité
sous méthane pur d'une cellule de SOFC
intégrant une membrane anodique
catalytique

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le programme ADEME MAC-SOFC (convention N° 0874C0130) coordonné par le LEPMI (S. Georges) et a pour but la mise au point d'une cellule de SOFC planaire, de même configuration de base (anode support) que la cellule développée dans le chapitre précédent mais présentant une architecture innovante. L'objectif est de faire fonctionner cette cellule sous méthane pur, sans apport extérieur d'eau ni d'autre agent de reformage, sans métaux nobles et de façon stable et durable sans dépôt de carbone.

Pour la mise au point des cellules de SOFC, le consortium MAC-SOFC a mis au point une architecture originale et établi une séquence d'élaboration de telle sorte qu'aucune étape de fabrication et de traitement thermique ne soit limitante pour le fonctionnement de la cellule complète. La cellule présente une architecture originale basée sur deux concepts innovants : le reformage interne progressif (RIP) et le découplage électro-catalytique (DEC). Le RIP a fait l'objet d'études qui ont démontré avec succès son bon fonctionnement [Vernoux 1998]. Le DEC, quant à lui, met en jeu d'une part le cermet Ni-YSZ défini comme étant le siège de la réaction électrochimique et d'autre part une couche de catalyseur Ir-CGO assurant la fonction de vaporeformage du combustible CH_4 [Klein 2007]. Cette architecture originale permet l'utilisation des matériaux les plus performants pour chaque partie de la cellule élémentaire. Le cermet Ni-YSZ et le manganite de lanthane LSM dopé au strontium sont jusqu'à présent reconnus comme les meilleurs matériaux d'anode et de cathode pour SOFC. Le catalyseur Ir-CGO, développé au sein du laboratoire IRCELyon, a fait l'objet de tests catalytiques pour évaluer la cinétique de réaction de conversion catalytique d'hydrocarbures. La cérine gadoliniée s'avère être un bon catalyseur de vaporeformage et ne catalyse pas les réactions de dépôt de carbone. De plus, son activité catalytique est améliorée par imprégnation d'iridium à un taux de 0,1 % en poids. L'architecture innovante de la cellule de SOFC impose le développement d'un système de collectage anodique original déposé entre l'anode et la couche catalytique. Ce système de collectage permet l'utilisation de métaux non nobles. Les matériaux et techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation de cellules de SOFC à architecture originale sont détaillés dans ce chapitre.

La première partie décrit la démarche expérimentale sur laquelle s'appuie le programme MAC-SOFC pour assurer le fonctionnement et la durabilité d'une cellule élémentaire de SOFC à architecture innovante et de configuration anode support sous méthane pur. Cette démarche a consisté à mettre en évidence le bon fonctionnement du dispositif dans des

conditions contraignantes sans considérer les composés polluants H_2S , NO_x , siloxanes et leur effet néfaste qui constitue un autre axe de recherche. La finalité est de démontrer qu'il est parfaitement envisageable de faire fonctionner ce type de cellule avec d'autres hydrocarbures comme par exemple le biogaz et le bioéthanol.

La deuxième partie présente de façon détaillée la démarche d'optimisation successive des différents composants de la cellule. Les techniques de caractérisation utilisées sont la microscopie électronique à balayage (caractérisation microstructurale), la microscopie optique (caractérisation microstructurale) et la spectroscopie d'impédance complexe (caractérisation électrique et électrochimique). Cette partie comprend également les premiers tests effectués sous hydrogène et sous méthane sec ainsi que les différentes optimisations opérées afin de réaliser un test de longue durée sous méthane pur et sec. Puis, une étude expérimentale sur le collectage du courant est présentée. Plusieurs cellules se différenciant par la nature de leur collecteur de courant déposé sur l'anode par sérigraphie ont été testées. Le but de l'étude est de mettre en évidence l'influence de la nature du collectage sur les performances électrochimiques de la cellule de SOFC.

La dernière partie porte sur la mise au point et le test de fonctionnement de longue durée d'une cellule de SOFC alimentée en méthane pur et sec.

Pour finir, une conclusion permettra de résumer ces travaux de fonctionnement d'une cellule de SOFC intégrant une membrane anodique catalytique (MAC).

IV.1. Démarche expérimentale

L'objectif de cette étude est de faire fonctionner de façon stable et durable une cellule de SOFC de configuration anode support alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone.

L'oxydation électrochimique directe du méthane est un processus lent et induit une décomposition du combustible susceptible de favoriser la formation de carbone et l'empoisonnement irréversible de l'anode. Il est donc nécessaire dans les systèmes actuels d'inclure une étape supplémentaire : la conversion du CH_4 en H_2 directement au sein de l'anode. Les groupes de recherche œuvrant dans le domaine privilégient deux stratégies : l'une consiste à rechercher de nouveaux matériaux d'anode spécifiques, plus performants, moins contraignants et plus résistants aux hydrocarbures [Park 2000], et l'autre consiste à mettre au point des systèmes à architecture innovante, adaptés aux hydrocarbures, mais basés sur des matériaux connus [Zhan 2005]. Pour convertir le méthane à l'anode, le vaporeformage est la réaction la plus favorable d'un point de vue cinétique et thermodynamique. La catalyse de cette réaction peut être effectuée par différents métaux parmi les suivants classés par ordre décroissant d'activité : Ru, W, Rh, Ir, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag. Le Ni présente un bon rapport performance / coût. Il est un très bon catalyseur de la réaction de vaporeformage du méthane mais il favorise également son craquage. Plusieurs solutions ont donc été proposées.

Le concept de Reformage Interne Direct (RID) intègre la fonction de reformeur au sein de la cellule SOFC (Fig. IV.1). Le méthane et l'eau sont introduits dans les proportions stœchiométriques ($\text{S/C} = 1$). La réaction de vaporeformage est beaucoup plus rapide que la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène, le méthane est donc très vite consommé à l'entrée de la cellule. Plus en profondeur dans la cellule à l'anode, les seules réactions observées sont les réactions de gaz à l'eau et d'oxydation électrochimique de l'hydrogène. La réaction de vaporeformage est très endothermique ($\Delta H_{800^\circ\text{C}}^0 = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce caractère associé à une cinétique extrêmement rapide entraîne un refroidissement important en entrée de cellule. De plus, les réactions de gaz à l'eau et d'oxydation électrochimique de l'hydrogène sont exothermiques, ce qui induit une augmentation de la température interne plus loin dans l'anode. Cela entraîne de forts gradients thermiques responsables de contraintes mécaniques importantes détériorant les composants de la cellule. Ce concept nécessite donc une amélioration.

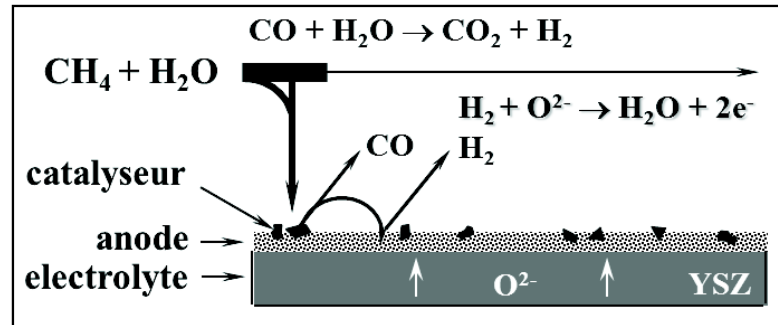


Figure IV.1. Schéma du principe du Reformage Interne Direct (RID).

Pour pallier ces contraintes de fonctionnement, un concept inédit a été proposé par Vernoux *et al.* sous le nom de Reformage Interne Progressif (RIP) [Vernoux 1998]. Le principe du RIP est basé sur le fait que les réactions de vaporeformage et d'oxydation électrochimique de l'hydrogène produit sont à même de s'auto-entretenir dans le compartiment anodique (Fig. IV.2). La vapeur d'eau produite par l'oxydation électrochimique de l'hydrogène est utilisée pour le vaporeformage du méthane. Ainsi, le CH_4 est consommé progressivement dans l'anode. Ce principe de fonctionnement confère au concept un avantage double. D'une part, le RIP permet une délocalisation de l'endothermicité du vaporeformage, ce qui diminue fortement les contraintes mécaniques. Et d'autre part, il permet de réduire considérablement la quantité de vapeur d'eau à introduire à l'entrée de la cellule ($\text{S/C} \ll 1$), ce qui entraîne une simplification technologique importante ainsi qu'une augmentation de la tension d'abandon.

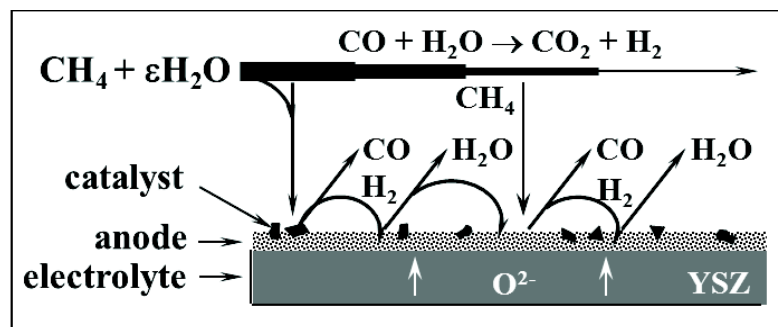


Figure IV.2. Schéma du principe du Reformage Interne Progressif (RIP).

Néanmoins, dans ces conditions ($\text{S/C} \ll 1$ et utilisation du cermet Ni-YSZ), le risque de dépôt de carbone est accru [Klein 2007]. La démarche du consortium MAC-SOFC s'appuie donc sur l'utilisation d'une architecture innovante (deuxième stratégie) associée au RIP pour éviter ce risque potentiellement responsable de la dégradation de la cellule.

L'architecture innovante consiste en une double couche permettant de séparer les fonctions catalytique et électrochimique de l'anode. Le concept est appelé découplage électro-catalytique. L'avantage est de pouvoir utiliser les meilleurs matériaux d'anode et de catalyseur tout en fournissant une protection physique et catalytique des sites actifs du nickel de l'anode contre le dépôt de carbone. Sur la base des résultats de modélisation du concept obtenus dans le cadre de la thèse de J. M. Klein [Klein 2007], une cellule de démonstration à électrolyte support intégrant une Membrane Anodique Catalytique (MAC) à base de cérine a été mise au point sur la base d'une cellule classique à électrolyte support. Cette cellule, non optimisée, a fonctionné pendant 200 h sous méthane pur et sec, avec des densités de puissance de l'ordre de 55 mW.cm^{-2} [Klein 2007a, Klein 2008, Klein 2008a, Klein 2009, Klein 2010].

L'architecture anodique proposée dans le cadre du projet MAC-SOFC associe les concepts innovants (MAC + DEC + RIP) évoqués précédemment et la configuration anode support pour lever les principaux verrous technologiques limitant l'utilisation directe des hydrocarbures purs dans les SOFCs. Cette architecture est schématisée dans la figure IV.3. L'anode utilisée est le cermet Ni-8YSZ et le catalyseur est une couche de Ir-CGO déposée sur l'anode. L'élaboration des différents composants de la cellule est détaillée dans la partie suivante. L'optimisation de chacun des éléments, réalisée en amont de leur assemblage et du montage de la cellule dans le banc de mesures, est primordiale. Chaque élément est rigoureusement élaboré, selon une séquence spécifiquement établie, et systématiquement caractérisé (microstructure et/ou propriétés électriques) afin d'optimiser la cellule à tous les niveaux et de lui assurer de bonnes performances électrochimiques stables et durables.

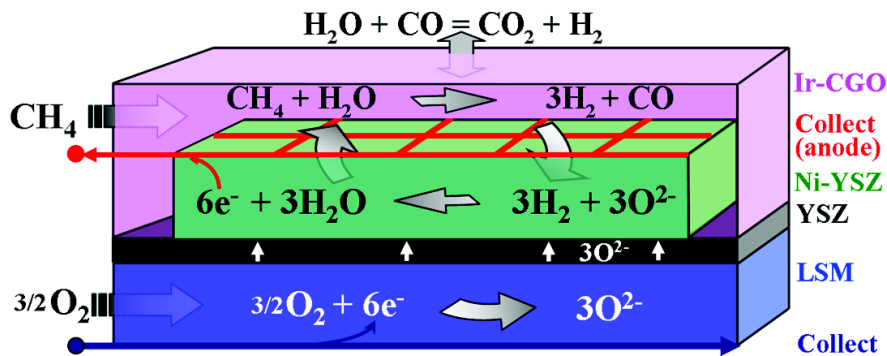
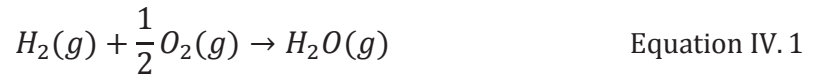


Figure IV.3. Schéma du principe de reformage interne progressif du CH_4 dans une cellule de SOFC intégrant une couche catalytique et un système interne de collectage anodique.

Dans le but d'alimenter la cellule avec le combustible CH_4 sans aucun additif (pur et sec), la procédure de démarrage adoptée est basée sur l'initiation du fonctionnement sous H_2 . La

polarisation sous H_2 va entraîner la formation de vapeur d'eau produite au sein du cermet Ni-8YSZ (Fig. IV.2) par oxydation électrochimique (Eq. IV.1).



Dès que la cellule atteint un état stationnaire, le flux d'hydrogène peut être remplacé instantanément par un flux de méthane pur et sec. Si la densité de courant est maintenue constante, la formation continue de vapeur d'eau assure la conversion catalytique de l'hydrocarbure sans risque de dépôt de carbone. L'architecture originale permet donc ce type de démarrage en supprimant l'utilisation d'agents de reformage.

Cette architecture implique également le développement d'un système de collectage anodique original entre l'anode et le catalyseur. En effet, le courant doit être collecté à la surface de l'anode sous la barrière physique que constitue la couche de catalyseur n'ayant aucune fonction électrique ou électrochimique. Le système développé par le consortium MAC-SOFC consiste à élaborer une grille de collectage à la surface de l'anode par sérigraphie. Les électrons sont collectés par des fils d'or connectés à cette grille et traversant la couche catalytique (Fig. IV.3). L'élaboration du système de collectage est détaillée dans la partie suivante de l'étude. Les études effectuées sur la cellule complète montreront que le système original permet l'utilisation de métaux non nobles pour l'élaboration de la grille de collectage de courant.

Finalement, l'objectif de cette étude n'est pas de démontrer l'alimentation directe en méthane pur et sec d'une cellule de SOFC de configuration anode support à des fins industrielles et commerciales mais de prouver le bon fonctionnement de tels systèmes dans des conditions contraignantes (alimentation sous hydrocarbures, flexibilité de combustible, absence d'additifs ou agents de reformage, taux d'utilisation optimisé,...) de façon durable et stable.

IV.2. Elaboration, montage et optimisation des cellules

IV.2.1. Elaboration des cellules

Les cellules complètes sont développées au LPMG et au LEPMI sur une base commerciale provenant du centre de recherche de Jülich (Forschungszentrum Jülich). La séquence d'élaboration établie par le consortium MAC-SOFC est présentée dans la figure IV.4. Le but de cette séquence est de permettre la fabrication des cellules depuis le premier dépôt sur le substrat jusqu'à la mise en place dans le banc de mesures et la réduction de l'anode, par une suite de dépôts et de traitements thermiques à des températures décroissantes sous atmosphère contrôlée. Il s'agit donc de déterminer les conditions optimales de température et d'atmosphère permettant de déposer successivement les différents éléments de la cellule sans détériorer les précédents en évitant les oxydations, les réductions, les réactions chimiques entre composants ou toute autre perturbation possible.

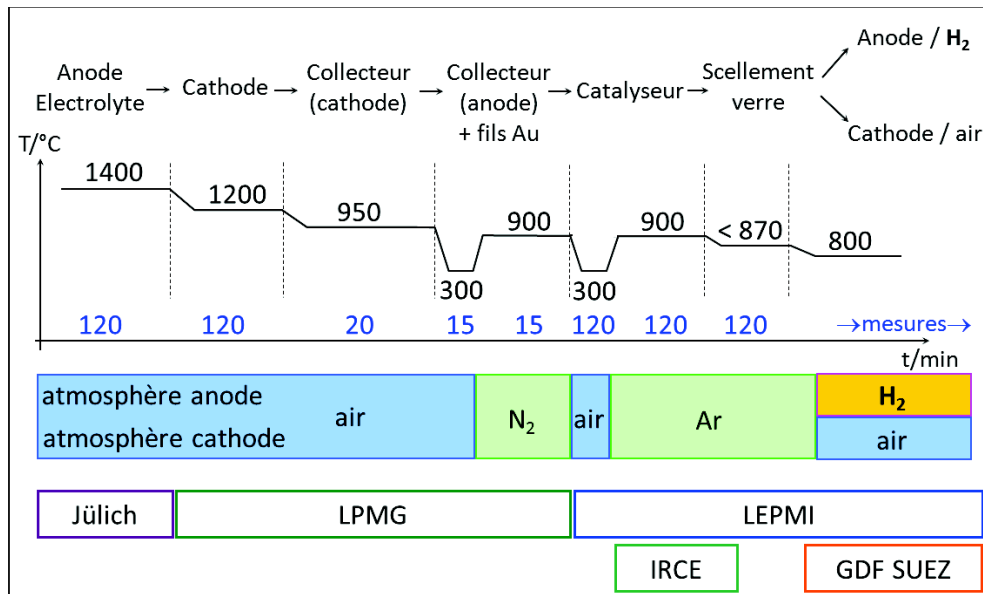


Figure IV.4. Séquence d'élaboration des cellules élémentaires de SOFC établie par le consortium MAC-SOFC.

Les différentes étapes de l'élaboration des cellules ont été réparties entre les partenaires comme l'indique la figure IV.4.

IV.2.1.a. Anode NiO-8YSZ

L'anode NiO-8YSZ, fournie par le centre de recherche de Jülich et utilisée dans le cadre du programme MAC-SOFC, est similaire à celle utilisée pour l'élaboration de couches minces

d'électrolyte par ESD présentée et détaillée dans le chapitre II. Pour cette étude, l'anode est frittée à 1400°C sous air pendant 2 h (Fig. IV.4).

IV.2.1.b. Electrolyte 8YSZ

L'électrolyte utilisé est également élaboré et fourni par le centre de recherche de Jülich. L'électrolyte 8YSZ est déposé par la technique de « Vacuum Slip Casting » (VSC) ou coulage en barbotine. Le procédé (Fig. IV.5) consiste à faire le vide sous le substrat anodique poreux sur lequel est étendue une barbotine d'électrolyte. Le mélange vient alors couvrir de façon homogène le substrat qui est retiré après séchage. La couche est ensuite frittée à 1400°C sous air pendant 2 h (Fig. IV.4).

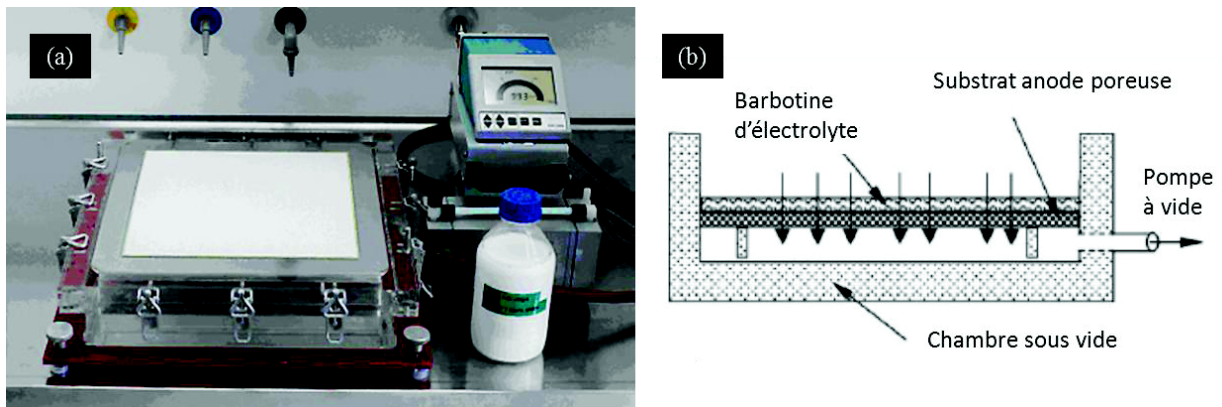


Figure IV.5. (a) Photographie et (b) schéma représentatif du procédé VSC ou coulage en barbotine utilisé pour élaborer l'électrolyte [Basu 2005].

La couche obtenue (Fig. IV.6a et b) est dense, homogène et recouvre uniformément toute la surface du substrat. L'épaisseur, déterminée par microscopie électronique à balayage, est de l'ordre de 10 microns (Fig. IV.6c). Le dépôt présente une porosité fermée qui reste négligeable (Fig. IV.6c et d) et qui ne dégrade pas l'étanchéité de la membrane.

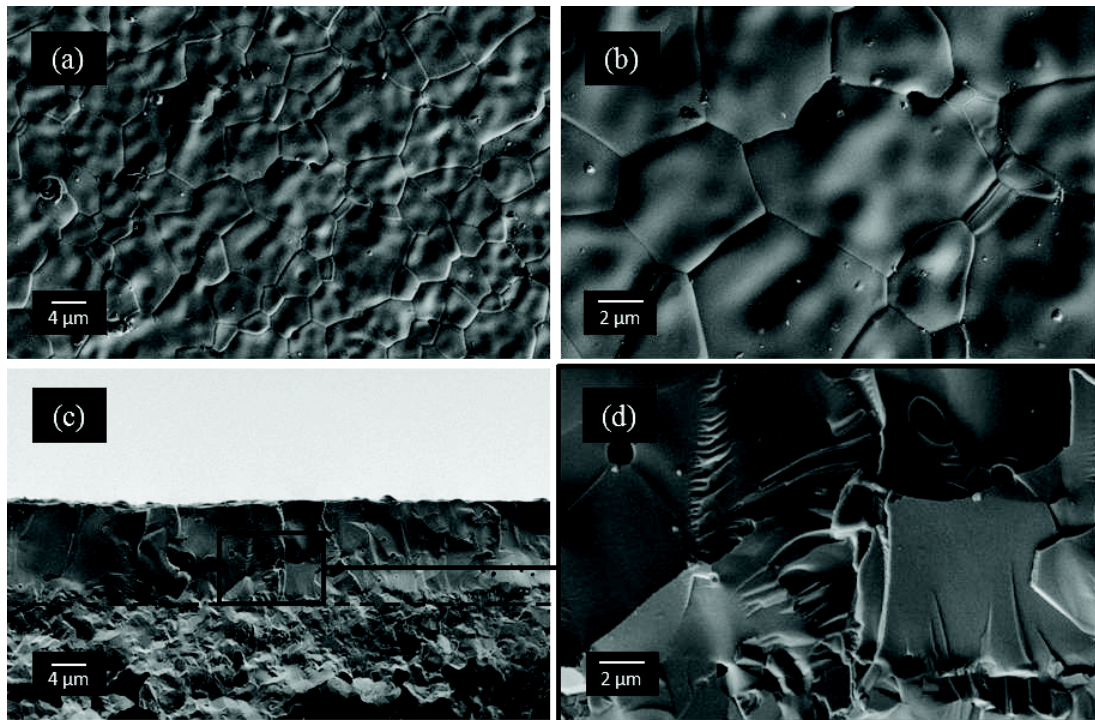


Figure IV.6. Micrographies MEB (a, b) en surface et (c, d) en coupe de l'électrolyte 8YSZ préparé par coulage en bande au centre de recherche de Jülich.

Les propriétés électriques de l'électrolyte ont été déterminées par spectroscopie d'impédance complexe sur 2 échantillons : un film de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8YSZ) fourni par le centre de recherche de Jülich et un échantillon massif du même matériau qui sera notre référence. Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (HP 4192A), dans une gamme de fréquences de 5 Hz à 13 MHz, avec une amplitude de signal de 0,05 V, en circuit ouvert, de 250 à 800°C, sous air (pour l'échantillon massif) et sous un mélange Ar / 10 % H₂ (pour le film). Les mesures ont été obtenues en configuration 2 électrodes, en utilisant l'anode réduite Ni-8YSZ et une électrode de Pt pulvérisée pour l'échantillon massif et la micro-électrode de Pt (*cf.* chapitre II) pour l'électrolyte de Jülich. Les spectres d'impédance ont été traités à l'aide du logiciel ZView (ZView 3.1c, Scribner Associates, Inc.). Les propriétés du film d'électrolyte ont été comparées à celles d'un échantillon massif de même nature et sont présentées dans la figure IV.7.

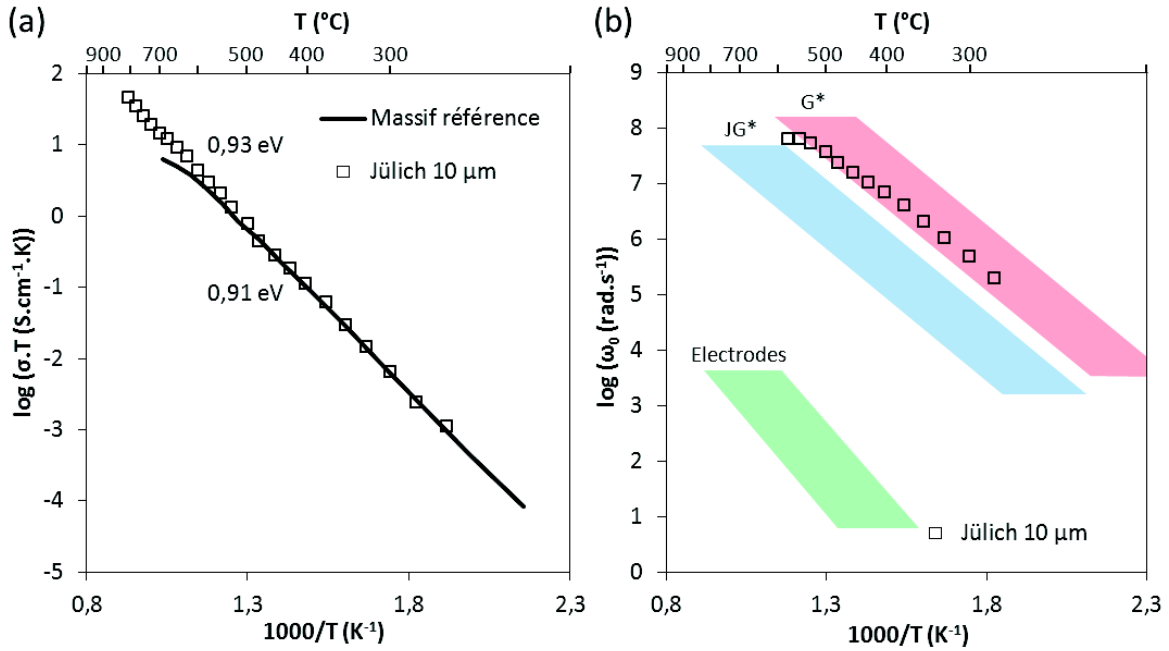


Figure IV.7. Evolution (a) de la conductivité et (b) des fréquences de relaxation en coordonnées d'Arrhénius sous air de l'échantillon massif de référence et sous Ar / 10 % H₂ de l'électrolyte Jülich de 10 μm élaboré par VSC ; *G = Grains, JG = Joints de Grains.

L'évolution de la conductivité en coordonnées d'Arrhénius (Fig. IV.7a) est similaire à celle de l'échantillon massif. A 800°C, la conductivité est de $4,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. De plus, l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 0,9 eV correspondant à une valeur typique de la zircone cubique. D'autre part, les fréquences de relaxation (Fig. IV.7b) apparaissent dans le domaine de fréquences des grains et ne mettent pas en évidence un effet de blocage significatif aux joints de grains, de la même façon que pour l'électrolyte élaboré par ESD à partir d'une suspension (*cf.* Chapitre II). Ces résultats permettent d'affirmer que l'électrolyte ne sera pas un élément limitant de la cellule élémentaire.

IV.2.1.c. Cathode LSM-8YSZ + LSM

Dans le programme ADEME MAC-SOFC, le LPMG de l'école des Mines de Saint-Etienne a été chargé, en partie, du dépôt de la cathode sur la demi-cellule commerciale (anode NiO-8YSZ + électrolyte 8YSZ). La technique utilisée est la sérigraphie (Aurel, C.890). L'encre de sérigraphie a été préparée à partir des poudres commerciales de LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3-\delta}$) (Nextech, $5,8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de 8YSZ (Tosoh, $13 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La procédure de préparation de l'encre consiste à mélanger 70 % en masse de poudre avec 30 % en masse de liant organique (ESL V400) et d'ajouter le solvant (ESL T404) en goutte à goutte jusqu'à l'obtention de la consistance voulue. L'encre est ensuite homogénéisée à l'aide d'un lami noir

tricylindre (EXAKT 80E). La cathode est composée de deux couches : une couche composite LSM-8YSZ (60-40 %massique) et une couche LSM. Chaque couche est déposée par sérigraphie puis séchée à l'étuve (Memmert model 100) à 130°C sous air pendant 15 min. Après séchage, le traitement thermique est réalisé à 1100 ou 1200°C sous air pendant 2 h (Carbolite CWF 1300). L'épaisseur de la couche composite est d'environ 35 μm et celle de la couche LSM est d'environ 15 μm , pour un diamètre de 10 mm et une surface géométrique de 0,79 cm^2 .

D'autres échantillons ont été préparés en configuration symétrique (Fig. IV.8) afin d'évaluer les performances de cette cathode par spectroscopie d'impédance complexe.

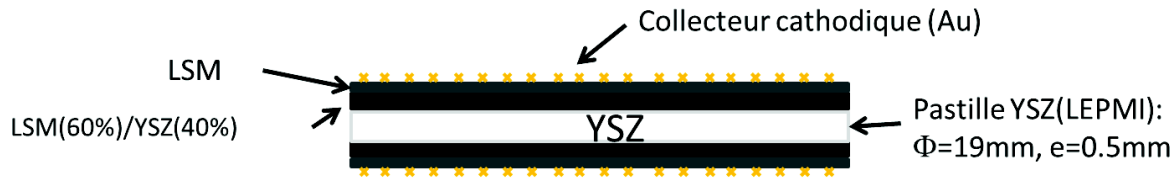


Figure IV.8. Cellule symétrique de cathode LSM-8YSZ + LSM sur pastille dense de 8YSZ.

Quatre échantillons différents ont été élaborés pour mettre en évidence l'influence du traitement thermique et de la nature du collecteur cathodique sur les performances électriques de la cathode :

- Echantillon 1 : Cathode co-recuite (LSM-8YSZ + LSM) à 1200°C sous air pendant 2 h ; Collectage par grille d'or sérigraphiée et grille de platine pressée.
- Echantillon 2 : Cathode co-recuite (LSM-8YSZ + LSM) à 1200°C sous air pendant 2 h ; Collectage par grille de platine pressée.
- Echantillon 3 : Cathode recuite en 2 étapes, à 1100°C et 1200°C sous air pendant 2 h pour LSM-8YSZ et LSM, respectivement ; Collectage par grille d'or sérigraphiée et grille de platine pressée.
- Echantillon 4 : Cathode recuite en 2 étapes, à 1100°C et 1200°C sous air pendant 2 h pour LSM-8YSZ et LSM, respectivement ; Collectage par grille de platine pressée.

La caractérisation des 4 échantillons décrits ci-dessus a été effectuée sous air de 600°C à 800°C dans un domaine de fréquences de 10^{-3} à 10^5 Hz. Les valeurs de résistance spécifique de surface (ASR) sont répertoriées dans le tableau IV.1. L'ASR, calculée à partir de la

résistance de polarisation normalisée (Eq. IV.2), est obtenue à partir des spectres d'impédance présentés dans la figure IV.9.

$$ASR = \frac{Z' \times S}{2} \text{ ou } \frac{-Z'' \times 2}{2} \quad \text{Equation IV. 2}$$

La valeur de résistance Z' (ou Z'') est normalisée (multipliée par la surface géométrique S de l'électrode) et divisée par 2 (configuration symétrique).

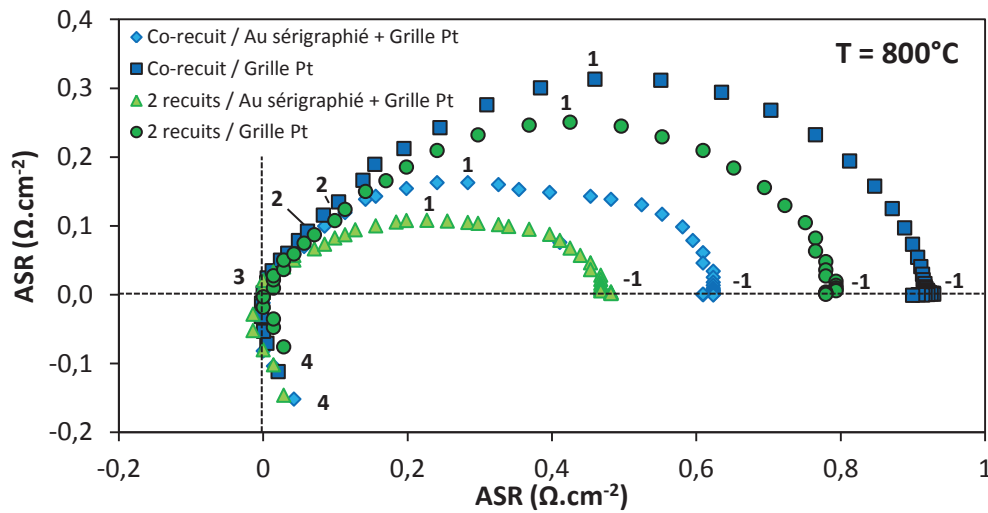


Figure IV.9. Spectres d'impédance enregistrés à l'abandon sous air à 800°C des cathodes sérigraphiées caractérisées en configuration symétrique.

L'effet du collecteur et du recuit influe à la fois sur la résistance série et sur la résistance de polarisation. L'intérêt de cette étude est porté sur la réaction d'électrode et donc sur la résistance de polarisation obtenue pour chaque échantillon. La résistance série R_s , mentionnée dans le tableau IV.1, a été retranchée pour tracer les spectres d'impédance présentés dans la figure IV.9.

Echantillon	R_s ($\Omega.cm^2$) à 800°C	ASR ($\Omega.cm^2$) à 800°C	E_a (eV)
1 (Co-recuit / Au sérigraphié + Grille Pt)	4,42	0,60	1,1
2 (Co-recuit / Grille Pt)	6,83	0,92	1,0
3 (2 recuits / Au sérigraphié + Grille Pt)	4,56	0,48	1,2
4 (2 recuits /Grille Pt)	8,04	0,78	1,1

Tableau IV.1. Valeurs de résistance série, de résistance spécifique de surface (ASR) à 800°C et d'énergie d'activation des cathodes sérigraphiées caractérisées en configuration symétrique.

Des valeurs de résistance plus faibles sont obtenues en présence d'un collecteur cathodique en or sérigraphié (échantillons 1 et 3 (Tab. IV.1)). Le contact est meilleur qu'avec une simple grille de platine pressée. Cette tendance est observable sur toute la gamme de température. De plus, les résistances sont plus faibles pour une cathode obtenue après deux recuits à 1100°C et 1200°C sous air pendant 2 h pour la couche composite LSM-8YSZ et la couche LSM, respectivement. Le traitement thermique a donc une influence sur les performances de l'électrode.

D'après les travaux de Jørgensen, l'électrode présente une microstructure moins dense et des grains de plus petite taille lorsque la température de frittage est abaissée dans la gamme de 1300 à 1150°C [Jørgensen 2001]. Cela conduit à une concentration plus importante de points triples dans la couche composite et à un abaissement de la résistance de polarisation, donc à une amélioration des performances de la cathode. De même, les performances de la couche LSM sont meilleures pour un frittage à plus basse température. Il est donc avantageux de fritter les deux couches à des températures différentes en fonction de la microstructure désirée. Nos résultats sont en accord avec cette observation. Les meilleurs résultats sont obtenus pour l'échantillon 3 (Tab. IV.1). En effet, les couches LSM-8YSZ et LSM, obtenues après deux recuits à différentes températures, présentent une résistance de polarisation de 0,48 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C sous air. Cette valeur est très proche de celles obtenues pour des cathodes très performantes [Jørgensen 1995, Ostergard 1995, Juhl 1996, Tsai 1997, Akikusa 2001, Hart 2001, Hart 2002, Lee 2003, Haanapel 2005]. L'échantillon 1, pour lequel les deux couches constituant la cathode ont été recuites à 1200°C sous air pendant 2 h, présente une R_{pol} de 0,6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 800°C sous air, supérieure à celle de l'échantillon 3.

L'évolution de la résistance spécifique de surface en coordonnées d'Arrhénius des cathodes sérigraphiées est présentée dans la figure IV.10. A titre d'exemple, l'échantillon 3 est caractérisé par une énergie d'activation de 1,1 eV à 800°C. Les cathodes de type pérovskite sont caractérisées par une énergie d'activation d'environ 1 eV [Van Herle 1996]. Les travaux de Murray et Barnett révèlent des valeurs d'énergie d'activation d'environ 1,6 eV pour une cathode LSM pure et d'environ 1,5 eV pour des cathodes composites LSM-8YSZ [Murray 1998, Murray 2001]. Nos valeurs (Tab. IV.1) sont en accord avec celles trouvées dans la littérature.

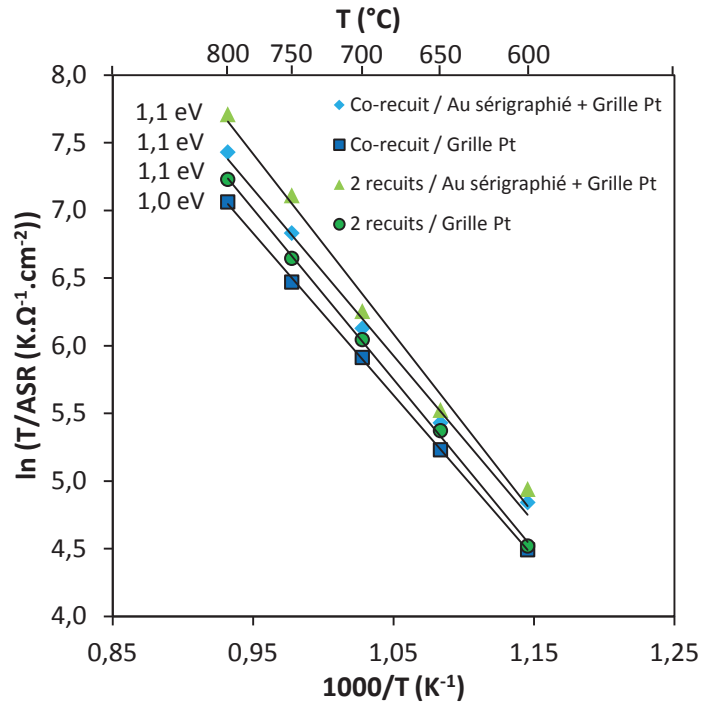


Figure IV.10. Evolution de la résistance spécifique de surface en coordonnées d'Arrhénius des cathodes sérigraphiées.

La microstructure poreuse de la cathode la plus performante (échantillon 3) est mise en évidence par la micrographie MEB réalisée en coupe (Fig. IV.11). Les couches LSM-8YSZ et LSM présentent une porosité sensiblement différente. Malgré cela, les deux couches semblent parfaitement adhérer l'une à l'autre permettant ainsi d'éviter les problèmes de blocage à l'interface.

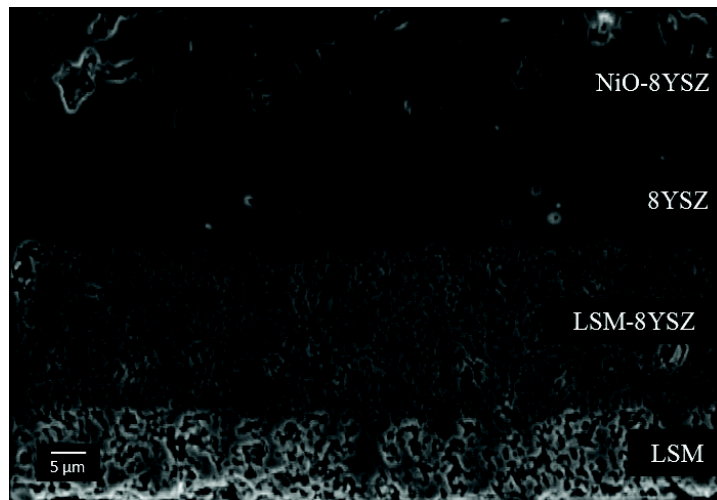


Figure IV.11. Micrographie MEB en coupe de la cathode (LSM + LSM-8YSZ) la plus performante, élaborée par sérigraphie sur la demi-cellule NiO-8YSZ + 8YSZ.

La cathode optimisée, déposée par sérigraphie sur l'électrolyte 8YSZ, a donc été élaborée selon la procédure suivante : la couche composite LSM-8YSZ a été déposée puis recuite à 1100°C sous air pendant 2 h, la couche LSM a ensuite été déposée sur la couche composite puis recuite à 1200°C sous air pendant 2 h (Fig. IV.4). Une grille d'Au (collecteur cathodique) a finalement été sérigraphiée sur la cathode complète puis recuite à 950°C sous air pendant 20 min (Fig. IV.4).

IV.2.1.d. Collecteurs de courant Cu / Au / Pt

La présence de la couche catalytique (Fig. IV.20) rend le collectage classique impossible. Les collecteurs de courant anodique et cathodique, se présentant sous la forme de grilles (Fig. IV.12a et b), ont été élaborés au LPMG par sérigraphie (Aurel, C.890) à partir d'encres commerciales (Cu : ESL 2312-A3, Au : ESL 8880-H, Pt : ESL 5545) et d'un masque (mesh 180) en un seul passage de racle.

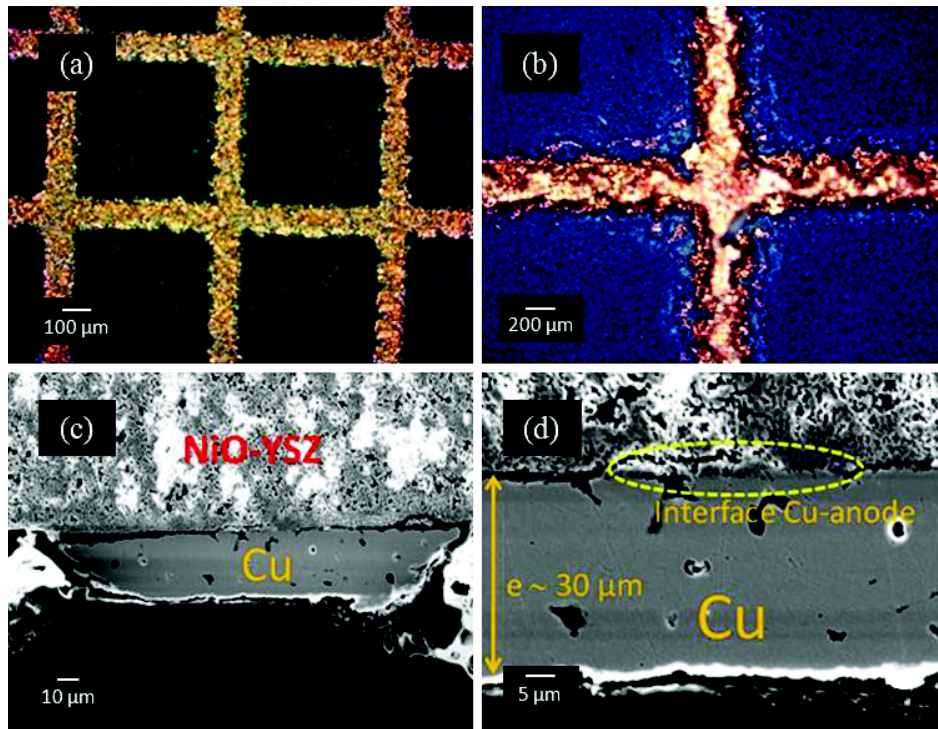


Figure IV.12. Micrographies (a, b) optiques en surface et (c, d) MEB en coupe du collecteur de Cu sérigraphié sur Ni-8YSZ après recuit à 900°C sous N_2 pendant 15 min et réduction à 900°C sous N_2 / 10 % H_2 pendant 13 h.

Un anneau d'or est fixé sur le collecteur (Fig. IV.13a) à l'aide d'une colle de même nature que ce dernier (Fig. IV.13b). Les deux fils d'or connectés à la grille sérigraphiée sont dédiés aux

connections électriques et permettent le contrôle du courant et du potentiel indépendamment l'un de l'autre (un fil pour le courant et l'autre pour le potentiel), ce qui permet de s'affranchir de la chute ohmique $R_{\text{fils}}I$ des fils (Eq. IV.3).

$$E = E_{I=0} - \eta_a - |\eta_c| - R_{\text{él}}I - R_{\text{fils}}I \quad \text{Equation IV. 3}$$

Quel que soit le matériau utilisé, Au, Pt ou Cu, le traitement thermique est réalisé en deux étapes. La première étape effectuée à 300°C sous air pendant 15 min (Fig. IV.4) permet le déliantage des matières organiques et des solvants présents dans l'encre. La température de 300°C a été déterminée par analyse thermogravimétrique et choisie afin d'éviter l'oxydation du cuivre. La deuxième étape consiste à recuire le collecteur à 900°C sous N₂ pendant 15 min (Fig. IV.4). Après traitement, la grille adhère parfaitement à la surface de l'anode malgré les zones noires observables à l'interface dans les figures IV.12c et d, sans doute formées lors du polissage précédant les observations MEB. De plus, elle présente une bonne tenue mécanique et une bonne conductivité électrique.

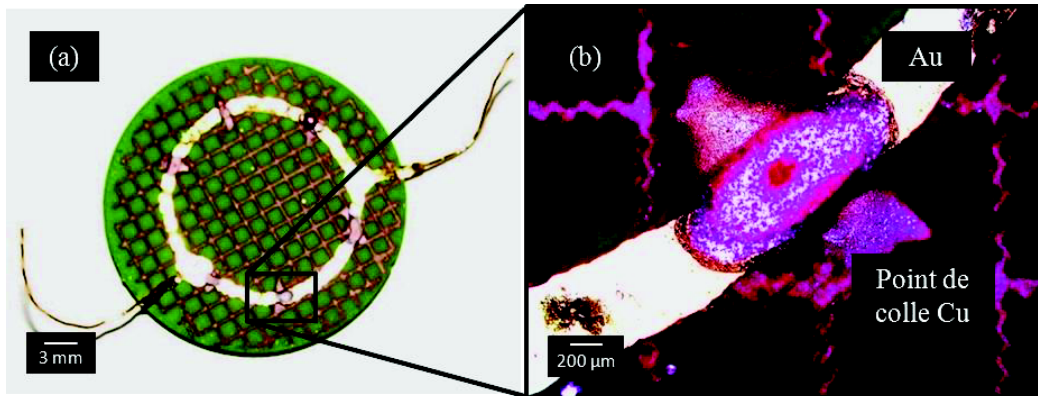


Figure IV.13. Collecteur de courant anodique (grille Cu + fil Au + colle Cu) : (a) Photographie et (b) micrographie optique.

Les analyses *post-mortem* présentées dans la figure IV.14 mettent en évidence cette bonne tenue mécanique après un fonctionnement sous méthane pur et sec pendant 1750 h. Le collecteur reste parfaitement connecté (Fig. IV.14a) et le platine incrusté dans le réseau poreux du cermet et intimement lié aux particules de nickel étend la zone de collectage (Fig. IV.14b).

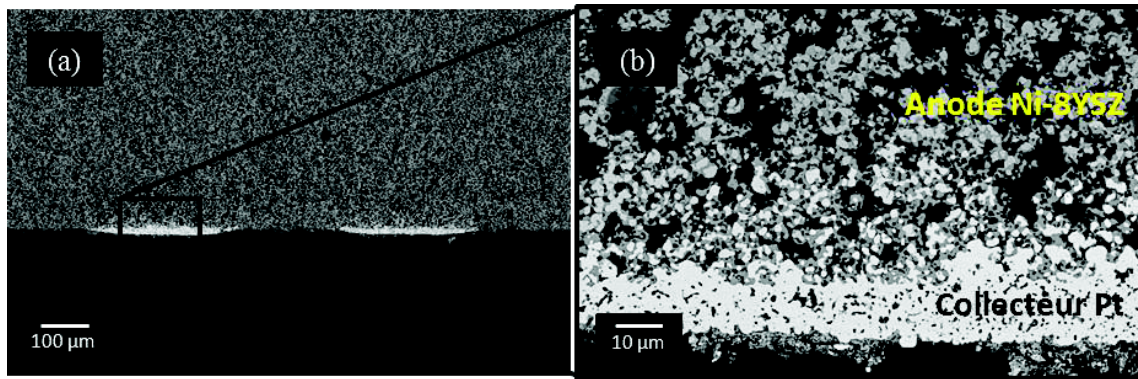


Figure IV.14. Micrographies MEB en coupe du collecteur anodique en Pt sérigraphié après 1750 h de fonctionnement sous méthane pur et sec.

IV.2.1.e. Catalyseur Ir-CGO

La couche catalytique de Ir-CGO déposée sur l'anode et son collecteur métallique assurera la conversion catalytique de l'hydrocarbure. Elle présente la composition suivante : $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ - 0,1 % en masse d'iridium. L'IRCELYon a mis au point ce matériau catalytique présentant les propriétés requises pour la membrane anodique catalytique.

Les données cinétiques, intégrées dans un modèle développé au LEPMI également dans le cadre du programme MAC-SOFC, ont permis d'établir les caractéristiques physiques optimales de fonctionnement de cette couche catalytique. L'objectif est d'obtenir un dépôt poreux de Ir-CGO présentant une porosité de 30 % en volume et une épaisseur d'environ 200 µm, ainsi qu'une bonne adhérence sur le substrat.

La technique utilisée pour le dépôt est le spray 3D (cf. chapitre III). Les paramètres de l'unité pilotée sont optimisés pour obtenir une couche d'épaisseur et de porosité contrôlées. La couche de catalyseur a été élaborée à partir d'une poudre préparée par l'IRCELYon. La poudre Ir-CGO a été préparée par imprégnation. La poudre de CGO (Praxair, $47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) a été mise en suspension dans une solution d'acétylacétonate d'iridium (Alfa Aesar) et de toluène. La suspension a été maintenue sous agitation à 50°C pendant 4 h. Après évaporation complète des solvants, le catalyseur a été séché à 120°C puis calciné à 350°C sous flux d'oxygène pendant 6 h [Wisniewski 2005]. L'activité catalytique a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse (Micro-chromatographe Quad CP-2003) et par spectrométrie de masse quadrupolaire (QMS Pfeiffer Vacuum Omnistar) au sein de l'IRCELYon.

Dans toute cette étude, l'optimisation des paramètres a été effectuée par dépôt sur des matériaux de substitution temporaires pour des raisons économiques. Les substrats utilisés

sont des pastilles denses de 8YSZ, pressées et frittées, de même dimension que les substrats anodiques (diamètre 19 mm et épaisseur 1 mm). La poudre CGO (Praxair, 99,9%, $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) (Fig. IV.15) ne contient pas d'iridium mais présente la même surface spécifique que la cérine iridiée synthétisée par IRCELyon. Le spray est généré à partir d'une encre de composition suivante (en pourcentage massique) : 40 % poudre, 30 % éthanol, 27 % terpinéol, 2 % PVB, 1 % PVP. Le mélange est mis en présence de billes de zircone de diamètre 3 mm et agité au mélangeur automatique (Turbula) pendant 12 h.

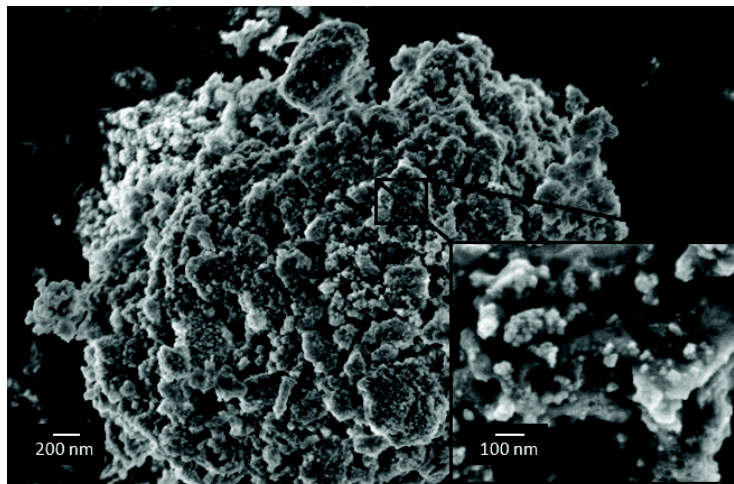


Figure IV.15. Micrographies MEB de la poudre CGO (Praxair).

(i) *Mise au point du dépôt par spray 3D*

Quatre dépôts « test » ont été réalisés en faisant varier l'ouverture de la valve de pulvérisation OV et en fixant les autres paramètres tels que la vitesse de déplacement de la valve, le débit de matière, le nombre de passages, le temps d'étuvage et le recuit final réalisé en deux étapes à 300°C sous air pendant 2 h puis à 900°C sous argon pendant 2 h (Tab. IV.4). Les conditions sont répertoriées dans le tableau IV.2.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.16. L'ouverture de valve permet de contrôler l'épaisseur de 4 à 21 μm en un passage (Fig. IV.16a' à d'). L'inconvénient d'une trop grande ouverture (échantillon 4) est la quantité de matière trop importante délivrée à la surface du substrat. L'excès de solvant crée des contraintes lors du séchage à l'étuve induisant de larges fissures bien visibles dans la figure IV.16d. L'ouverture de valve sera fixée entre 4 et 6 pour la suite des dépôts en fonction de l'épaisseur voulue. Les micrographies en coupe permettent également de constater la bonne adhérence des couches sur les pastilles denses de zircone.

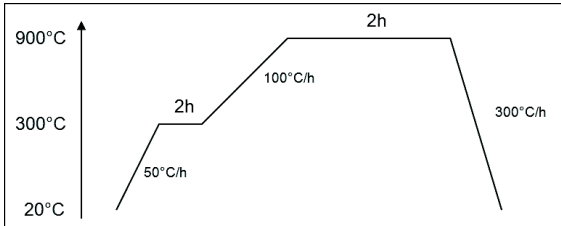
Echantillon	1	2	3	4
OV	4	5	6	7
Vitesse (mm.s ⁻¹)	100	100	100	100
Hauteur (cm)	15	15	15	15
Pressions (bar)	P _{prod}	0,75	0,75	0,75
	P _{pulv}	3	3	3
	P _{valve}	1,15	1,15	1,15
Nombre de passages	1	1	1	1
Temps d'étuvage à 100°C (min)	30	30	30	30
Recuit sous argon (6 L.h ⁻¹)				
Epaisseur du dépôt (μm)	4	6	16	21

Tableau IV.2. Conditions de dépôt de la couche de CGO sur substrat dense de 8YSZ par spray 3D.

Un pourcentage volumique minimum de porosité de 30 % est, selon le modèle, un bon compromis entre une bonne diffusion du gaz au sein du catalyseur et une bonne protection (couche barrière) de l'anode. Après ces premiers réglages, nous chercherons à augmenter cette porosité, qui à première vue semble trop faible, avec l'ajout d'un porogène qui sera éliminé par la suite lors d'un recuit à 300°C sous air pendant 2 h (Fig. IV.4).

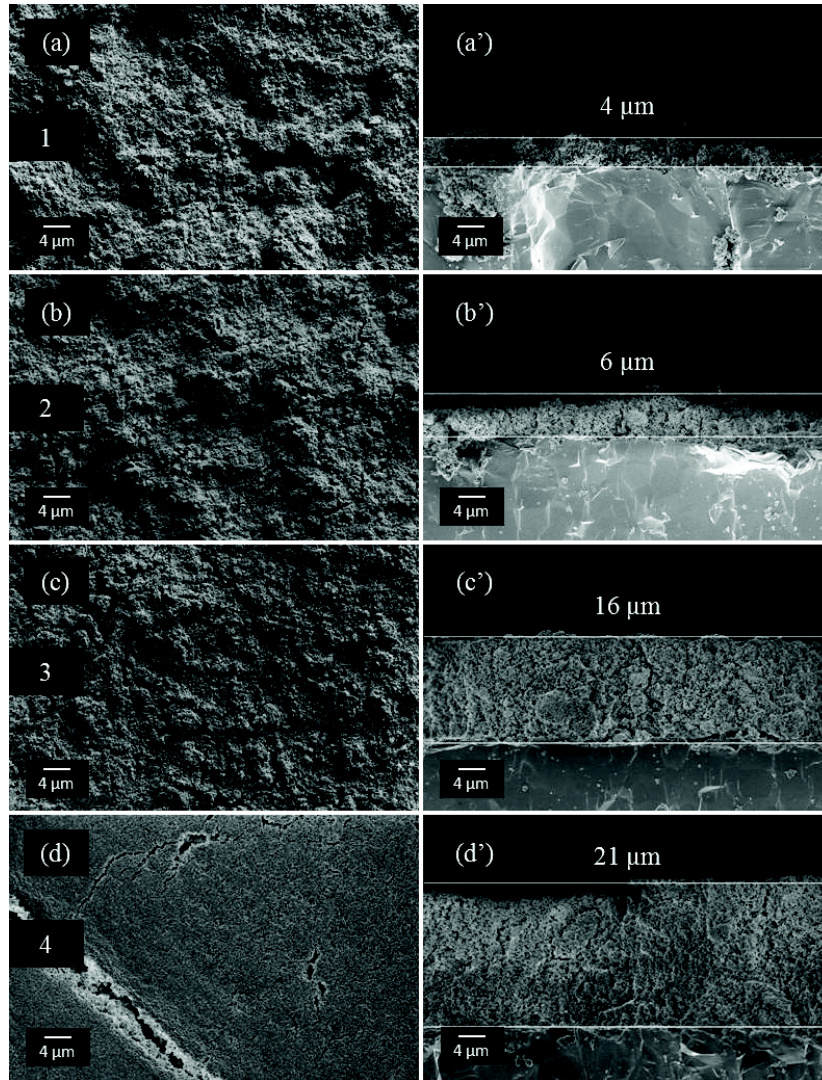


Figure IV.16. Micrographies MEB (a, b, c, d) en surface et (a', b', c', d') en coupe des couches de CGO élaborées sur substrat dense de 8YSZ par spray 3D dans les conditions présentées dans le tableau IV.2.

(ii) *Contrôle de l'épaisseur*

D'autres dépôts d'épaisseur plus importante ont été réalisés par empilement de couches (Fig.IV.17a et b). L'échantillon 5 (Fig. IV.17a) a été obtenu par empilement de six couches de type 1 (Tab. IV.2) et l'échantillon 6 (Fig. IV.17b) a été obtenu par empilement de la couche de type 3 et de deux couches de type 1 (Tab. IV.2), le tout répété deux fois. Chaque dépôt est suivi d'un passage à l'étuve à 100°C pendant 30 min pour éliminer l'excès de solvant et assurer la consolidation. L'empilement final est recuit à 900°C sous atmosphère neutre pendant 2 h. Les résultats présentés dans la figure IV.16 montrent que ce procédé permet d'obtenir une couche homogène en épaisseur, de 30 µm pour l'échantillon 5 (Fig. IV.17a'') et de 50 µm pour l'échantillon 6 (Fig. IV.17b''). L'étude vise à réduire les fissures observables

en surface (Fig. IV.17a' et b') et à procéder à cet empilement pour obtenir une couche finale de 200 μm .

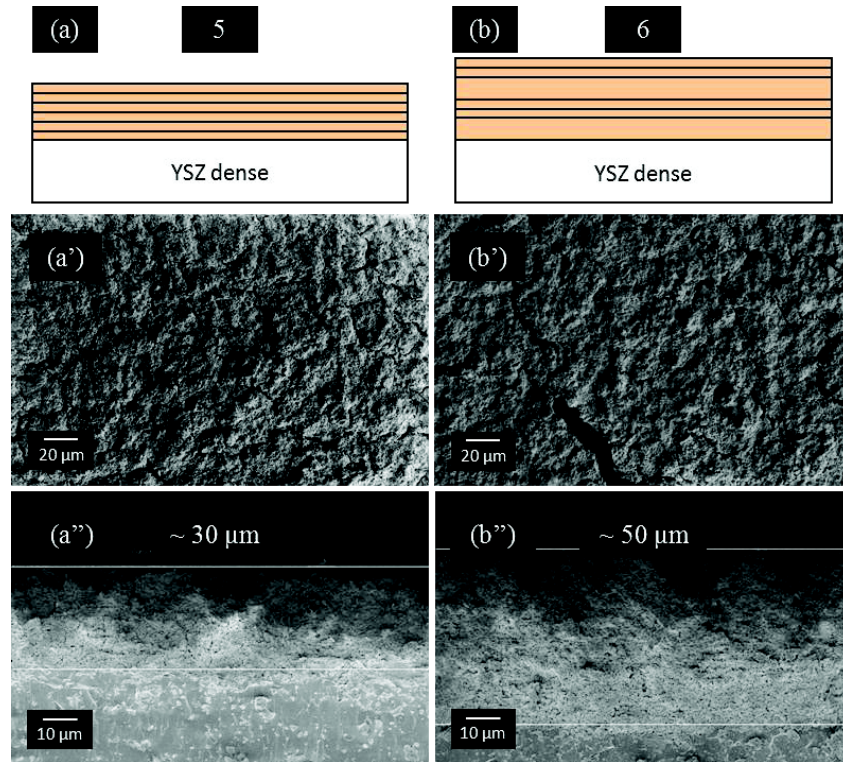


Figure IV.17. Schémas (a et b) et micrographies MEB (a' et b') en surface et (a'' et b'') en coupe des dépôts de CGO élaborés par empilement de couches.

Le dernier résultat, obtenu par empilement d'une couche de type 2 et de douze couches de type 3 (Tab. IV.2), est présenté dans la figure IV.18. La micrographie en coupe permet d'estimer une épaisseur d'environ 170 μm .

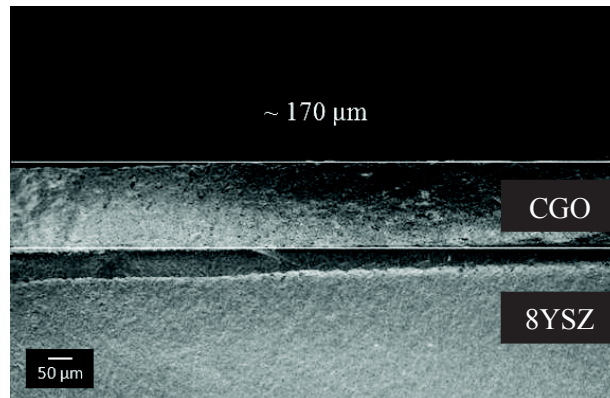


Figure IV.18. Micrographie MEB en coupe du dépôt de CGO d'environ 170 μm élaboré par empilement de couches ($1 \times 2 + 12 \times 3$) sur pastille dense de 8YSZ.

Le dépôt de cérine présente une bonne tenue mécanique aussi bien sur pastille 8YSZ dense que sur l'ensemble composite NiO-8YSZ - collecteur Cu.

(iii) *Contrôle de la porosité*

Les couches élaborées par spray 3D en utilisant l'encre standard, ne contenant pas de porogène, ne présentent pas une porosité suffisamment importante (Fig. IV.19a). Le porogène (Cellulose type 20, Sigma-Aldrich) a été ajouté à l'encre et des couches ont été déposées par spray 3D dans les conditions évoquées précédemment. Un dépôt a été effectué avec 20 % en volume de cellulose. La micrographie (Fig. IV.19c) montre une porosité importante dégradant nettement la tenue mécanique du dépôt qui se détériore très facilement après traitement thermique à 900°C. La quantité de porogène a été réduite de moitié afin d'atteindre un compromis entre une porosité suffisante et une bonne tenue mécanique. Avec 10 % en volume de porogène (Fig. IV.19b), la couche présente une bonne adhérence et une porosité très légèrement supérieure à celle de la couche brute (Fig. IV.19a).

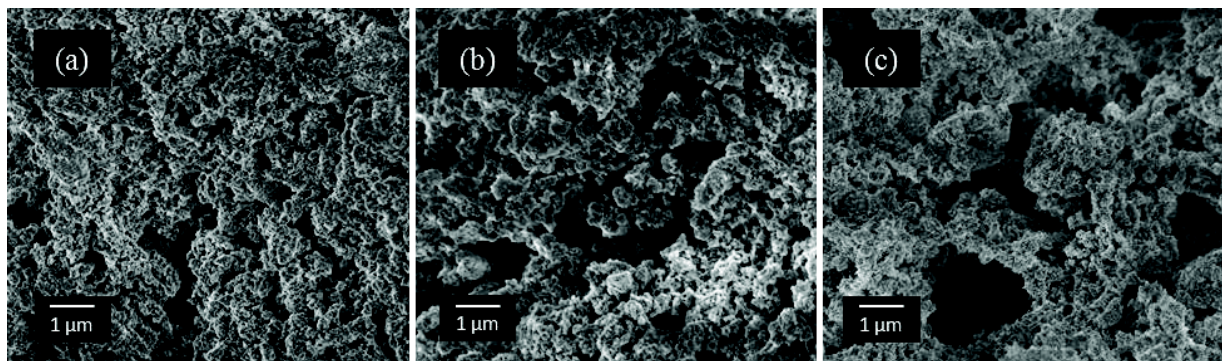


Figure IV.19. Micrographies MEB en coupe des dépôts de CGO présentant différents taux de porogène : (a) 0 %vol., (b) 10 %vol. et (c) 20 %vol. de cellulose type 20.

Des couches de CGO contenant 10 %vol. de porogène ont également été déposées sur une anode NiO-8YSZ recouverte du collecteur en cuivre sérigraphié. Une bonne adhérence et une bonne tenue mécanique ont été constatées.

Dans notre cas, le traitement d'images ne permet pas une estimation précise de la porosité car les couches sont difficilement caractérisables par MEB. La poudre utilisée est très fine et non conductrice rendant difficile le dépôt d'un film continu de platine pour évacuer les électrons. Les effets de charge réduisent la qualité des micrographies et faussent l'estimation de la porosité. Les observations réalisées au MEB-FEG / FIB (Double colonne MEB-FEG / FIB Zeiss NVISION 40) (Fig. IV.20), instrument permettant la gravure et la reconstitution 3D de

la couche, ont permis de confirmer l'importance de l'ajout d'un porogène à l'encre de départ. Ces observations ont montré que le porogène ajouté assurait, après recuit à 300°C sous air pendant 2 h, la formation d'un réseau de porosité percolant pour permettre la circulation du combustible (Fig. IV.20b et b') et d'une grande surface spécifique accessible pour la conversion de l'hydrocarbure, sans toutefois pouvoir obtenir une valeur précise de la fraction volumique de porosité.

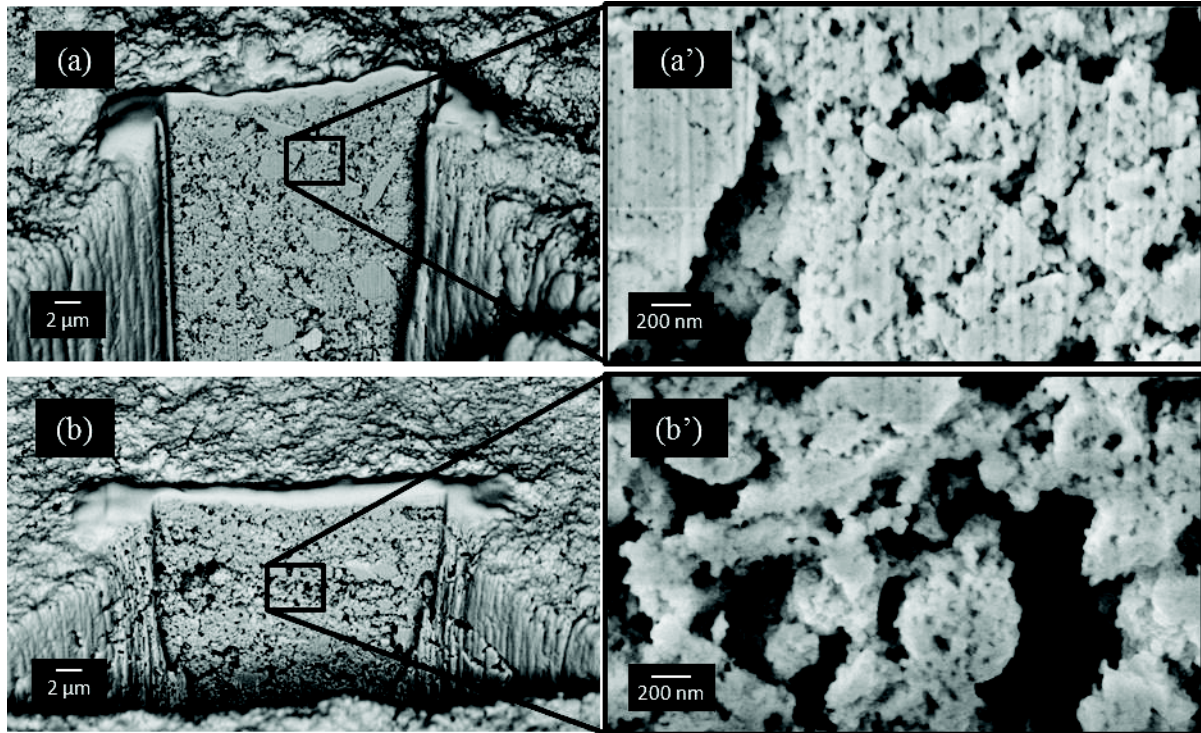


Figure IV.20. Micrographies MEB-FEG / FIB en coupe de couches de CGO contenant (a, a') 0 % et (b, b') 10 % en volume de porogène (cellulose type 20).

Le deuxième point important est le recouvrement total du substrat anodique par la couche catalytique pour éviter le contact entre le cermet et le combustible CH_4 . En effet, en présence d'hydrocarbures, le nickel constituant l'anode est un très bon catalyseur pour le craquage du carbone. Pour ce test, les matériaux utilisés sont une pastille dense de 8YSZ et une poudre de CGO non imprégnée d'iridium pour des raisons économiques. La micrographie MEB présentée dans la figure IV.21 permet de constater le recouvrement de la surface et des bords du substrat par le catalyseur.

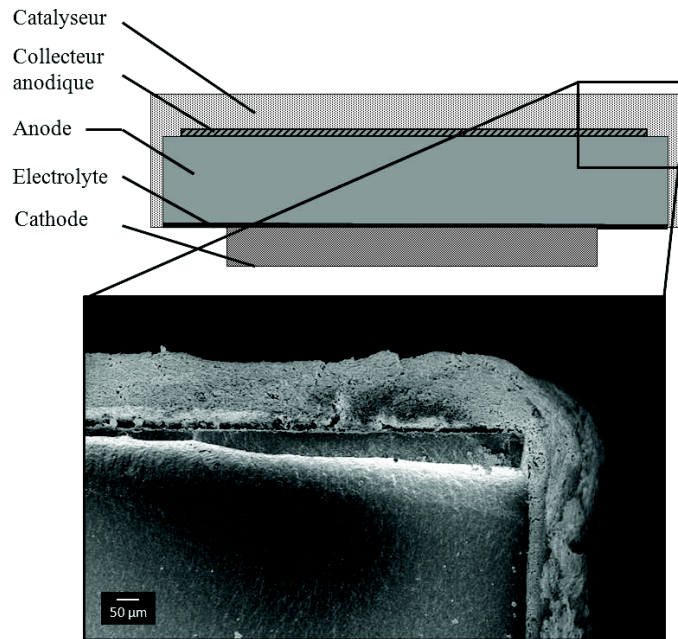


Figure IV.21. Micrographie MEB en coupe de la couche poreuse de CGO déposée par spray 3D recouvrant le substrat dense de 8YSZ.

En résumé, la couche de catalyseur Ir-CGO contenant 10 % en volume de porogène a été élaborée sur l'ensemble composite NiO-8YSZ - collecteur anodique par spray 3D dans les conditions suivantes : empilement d'une couche de type 2 et de quatorze couches de type 3 (Tab. IV.2) puis recuite en deux étapes à 300°C sous air pendant 2 h et à 900°C sous argon pendant 2 h (Fig. IV.4).

IV.2.1.f. Verres de scellement

Les verres utilisés dans cette étude sont le verre Schott 8422, couramment utilisé au LEPMI, et le verre CM2, synthétisé et étudié par Jean Puig au laboratoire CIRIMAT de Toulouse.

Le verre Schott 8422 présente la composition suivante (en %mol.) : 69,8 % SiO_2 ; 12,0 % Na_2O ; 7,8 % B_2O_3 ; 4,1 % K_2O ; 0,4 % CaO ; 0,2 % BaO . Son domaine visqueux s'étend de 725 à 1200°C (Fig. IV.22), ce qui permet d'effectuer le scellement des cellules à 870°C sous argon et les tests électrochimiques à 800°C (Fig. IV.4).

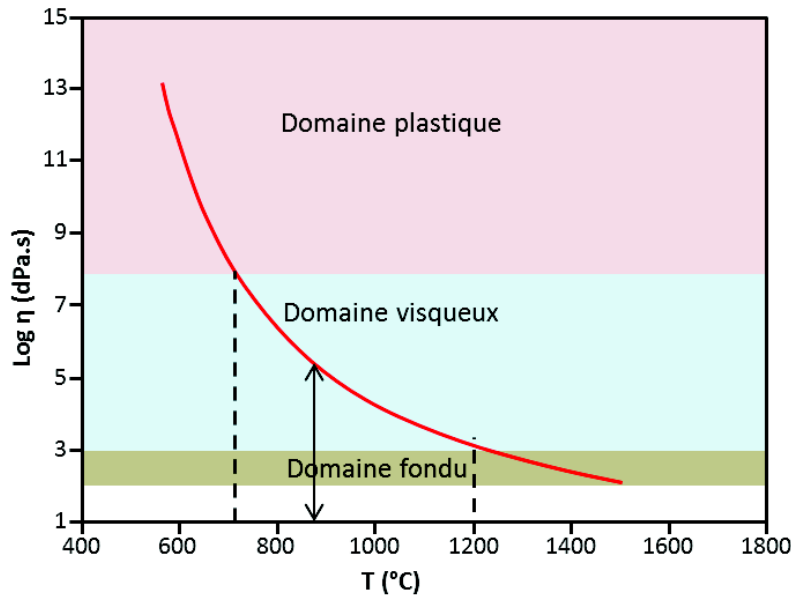


Figure IV.22. Evolution de la viscosité du verre commercial Schott 8422 en fonction de la température [Baurens 2009].

Le verre CM2 présente la composition suivante (en %mol.) : 30-40 % SiO_2 ; 0 % Na_2O ; 10 % B_2O_3 ; 0 % K_2O ; < 25 % $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$; 30-40 % BaO . Certaines propriétés ne peuvent être divulguées dans ce manuscrit. Avec ce verre, le scellement est réalisé à 850°C sous argon.

Les verres CM2 et Schott 8422 se déforment au-dessus de 700°C (domaine viscoplastique), ils sont donc adaptés pour des tests à 750°C ou 800°C. Leurs températures de transition vitreuse et de ramollissement T_g et T_L sont proches (CM2 : $T_g = 596^\circ\text{C}$ et $T_L = 700^\circ\text{C}$ / Schott 8422 : $T_g = 540^\circ\text{C}$ et $T_L = 722^\circ\text{C}$) et conformes pour une application entre 700°C et 800°C.

Les verres synthétisés sous la forme de poudre sont mélangés à de l'eau distillée afin d'obtenir une pâte utilisée pour le scellement.

IV.2.1.g. Tableau récapitulatif

Le tableau suivant (Tab. IV.3) répertorie les caractéristiques des cellules étudiées dans la suite de ce chapitre. Le paramètre variable pour les cellules 1, 2, 3 et 4 est la nature du collecteur de courant anodique. Les cellules 5 et 6 sont identiques et ne présentent ni collecteur anodique ni collecteur cathodique. Elles ont été élaborées dans le but de comparer les résultats des tests électrochimiques obtenus pour les deux verres de scellement de nature différente.

Cellules	Anode (Jülich)	Electrolyte (Jülich)	Cathode (LPMG)	Collecteurs (LPMG)		Catalyseur (IRCELYon / LEPMI)	Verre de scellement	Surface active
				Anode	Cathode			
Cellule 1 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	Cu / 30 µm	Au	0,1 % Ir- CGO / ~ 200 µm	Schott 8422	0,79 cm ²
Cellule 2 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	Au / 30 µm	Au	0,1 % Ir- CGO / ~ 200 µm	Schott 8422	0,79 cm ²
Cellule 3 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	Pt / 30 µm	Au	0,1 % Ir- CGO / ~ 200 µm	CM2	0,79 cm ²
Cellule 4 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	-	Au	-	Schott 8422	0,79 cm ²
Cellule 5 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	-	-	-	Schott 8422	0,79 cm ²
Cellule 6 (Ø 19 mm)	NiO- YSZ / 1 mm	8YSZ / 10 µm	LSM / ~ 50 µm	-	-	-	CM2	0,79 cm ²

Tableau IV.3. Caractéristiques des cellules testées.

IV.2.2. Montage des cellules dans le banc de mesures

Après l'optimisation de chacun des éléments de la cellule et leur assemblage, la cellule de configuration anode support est adaptée au banc de mesures. La première campagne de tests de cellules complètes a débuté après la mise au point de la couche de catalyseur Ir-CGO déposée par spray 3D.

IV.2.2.a. Adaptation de la cellule

Les étapes de montage de la cellule au banc de tests sur la bague support en alumine sont représentées dans la figure IV.23. Cette séquence détaillée illustre les deux types de scellement utilisés (verre et joints d'or) pour cette étude. La cellule est tout d'abord fixée sur la bague par quatre points de colle (Cyanoacrylate adhesive, Electrolube). La pâte de verre de scellement est ensuite appliquée sur le pourtour de la cellule côté cathode. Les joints d'or sont

collés par quatre points de colle de chaque côté de la bague support. L'ensemble est fixé sur l'extrémité du tube en alumine de la chambre anodique qui est ensuite adapté au banc de mesures. Le tube en alumine de la chambre cathodique est finalement adapté sur la bague support directement dans le banc. Les joints d'or sont pressés à haute température.

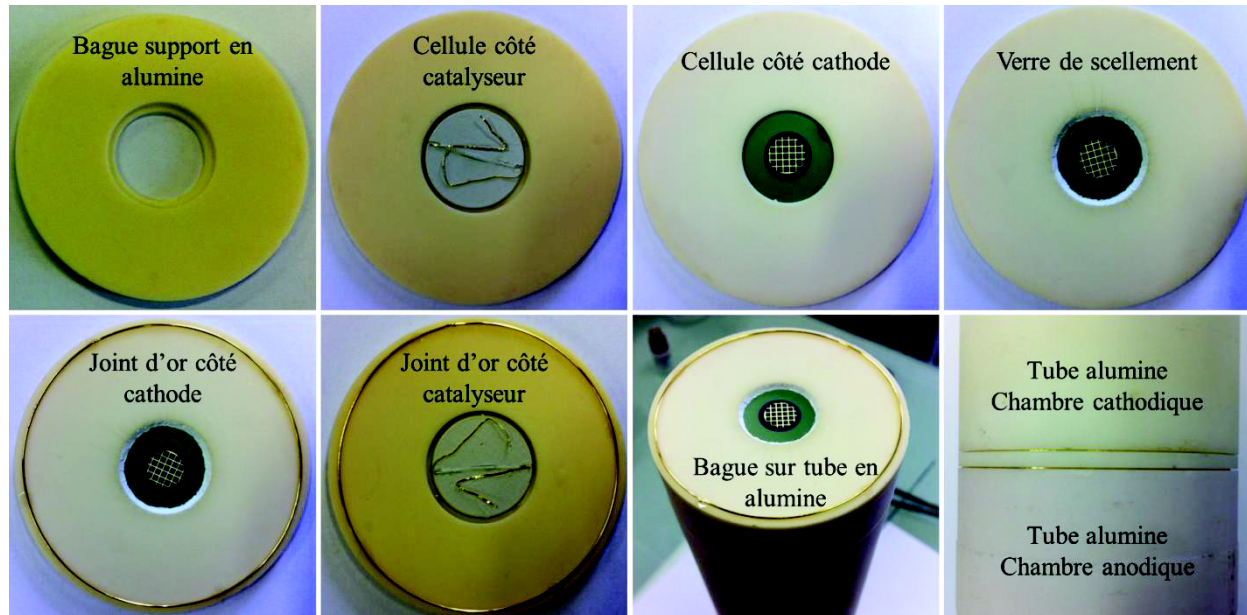


Figure IV.23. Etapes de montage de la cellule élémentaire sur la bague support en alumine.

IV.2.2.b. Montage dans le banc de mesures et conditions de tests

L'architecture de la cellule et son adaptation au banc de mesures sont représentées dans la figure IV.24. Le banc a été dessiné, fabriqué et mis au point à la plateforme M2E du LEPMI.

La cellule est disposée sur une bague d'alumine, elle-même positionnée dans un montage à 3 atmosphères (anodique, cathodique, garde). L'étanchéité entre les compartiments anodique et cathodique est assurée par un scellement en verre entre la cellule et la bague. L'étanchéité entre les compartiments d'électrode et la chambre de garde est assurée par des joints d'or toriques écrasés au niveau de la bague d'alumine par une pression contrôlée des tubes en alumine des compartiments anodique et cathodique. Le collectage est réalisé par des grilles en or adaptées sur les diffuseurs de gaz. La grille du diffuseur cathodique est connectée au collecteur cathodique de la cellule et la grille du diffuseur anodique est connectée aux fils d'or eux-mêmes connectés au collecteur anodique. Le système est relié à un ensemble de débitmètres massiques (Brooks 5850S) permettant de contrôler la pression partielle et le débit de H_2 , Ar, CH_4 , air, H_2O ou de n'importe quel mélange de ces gaz.

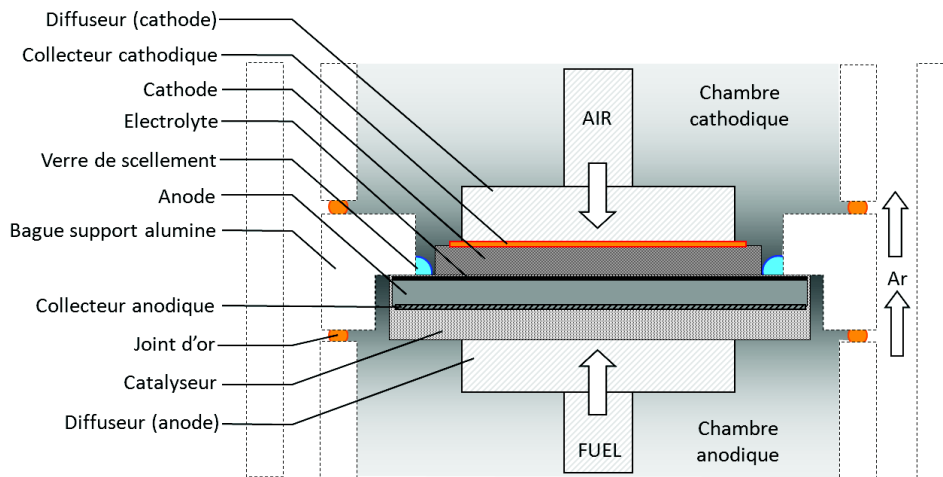


Figure IV.24. Schéma représentatif du montage de la cellule élémentaire dans le banc de mesures 3 atmosphères.

Une fois la cellule disposée au sein du four, la chambre de garde et le compartiment anodique sont placés sous un flux d'argon de 5 et 2 L.h⁻¹, respectivement. Le scellement est réalisé à 870°C (verre Schott) ou à 850°C (verre CM2) pendant 2 h. La température est ensuite abaissée à 800°C (température de fonctionnement des cellules (Fig. IV.4)) à la vitesse de 2 K.min⁻¹. Les joints d'or sont écrasés et la pression contrôlable des collecteurs est ajustée à l'aide de capteurs de pression adaptés sur les diffuseurs de gaz. La réduction de l'oxyde de nickel, contenu dans le composite NiO-8YSZ, est effectuée à 800°C sous un flux d'hydrogène de façon progressive (de 0,5 à 2 L.h⁻¹). L'évolution de la tension d'abandon de la cellule (OCV), pendant la réduction, est suivie à l'aide d'un multimètre (HP 34401 A). Après la réduction complète de NiO, l'OCV est stable et le compartiment cathodique est placé sous un flux d'air à un débit de 3 L.h⁻¹. Les premières mesures (courbes de polarisation et courbes de puissance) sont réalisées à 4 fils à l'aide d'un montage en série d'une boîte de résistances et d'un ampèremètre. Les mesures à 4 fils permettent de s'affranchir de la chute ohmique des fils (Eq. IV.3) entraînant une perte des performances non négligeable de la cellule (Fig. IV.25). Les mesures de suivi de l'intensité délivrée sous polarisation sont effectuées à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (Solartron SI 1250) couplé à une interface électrochimique (Solartron SI 1287) et du logiciel CorrWare (CorrWare 3.1c, Scribner Associates, Inc.).

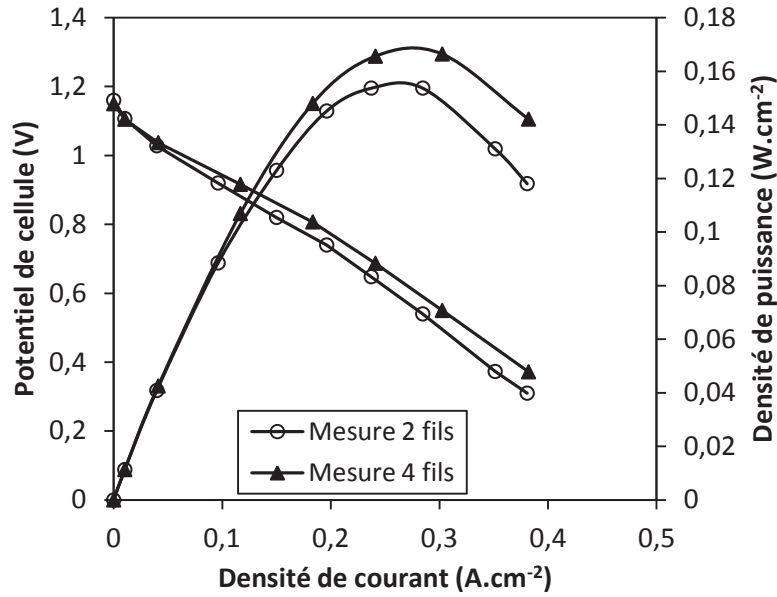


Figure IV.25. Perte de performances induite par la chute ohmique des fils.

IV.2.3. Optimisation du montage et des conditions expérimentales

IV.2.3.a. Caractérisation électrochimique sous H₂ et CH₄

Les tests électrochimiques ont été effectués sur la cellule 1 (Tab. IV.3). Le flux d'hydrogène dans le compartiment anodique entraîne l'augmentation de la tension d'abandon de la cellule. Sa valeur passe d'environ 0,1 V à 1,1 V en moins d'une heure en augmentant progressivement le débit d'hydrogène dans l'argon de 0 à 2 L.h⁻¹ comme le montre la figure IV.26. La stabilité de la valeur de la tension d'abandon indique la réduction complète de NiO.

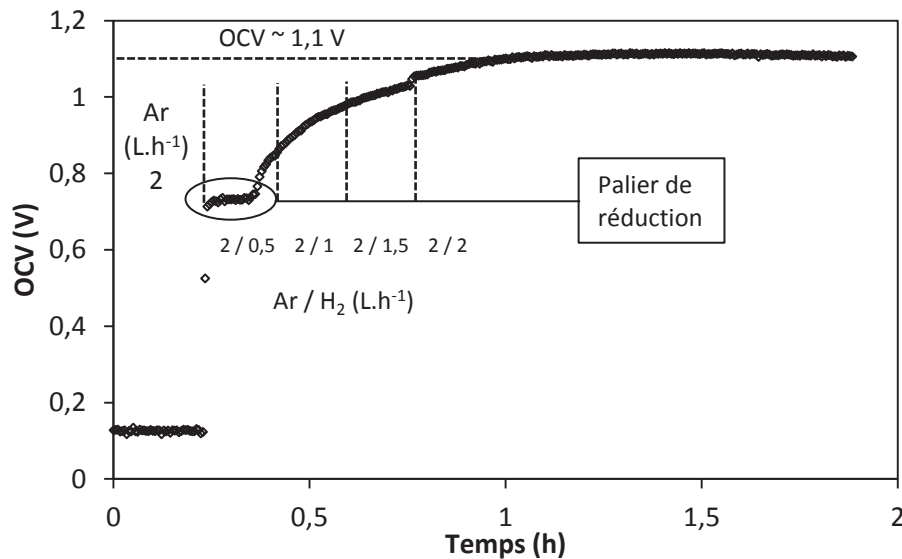
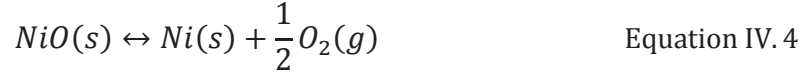


Figure IV.26. Evolution de l'OCV lors de la réduction de NiO dans la cellule 1 sous Ar / H₂ à 800°C.

Le palier observé à environ 0,7 V (Fig.IV.26) correspond à l'équilibre de la réduction de l'oxyde de nickel (Eq. IV.4) lors duquel la pression partielle d'oxygène imposée par le couple NiO / Ni fixe la valeur de la tension d'abandon de la cellule.



La valeur théorique de la tension d'abandon de la cellule, lors de cette phase, peut être déterminée à partir de l'équation IV.5 :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{Ni} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{a_{NiO}} \quad \text{Equation IV. 5}$$

avec $\Delta_r G$ la variation d'enthalpie libre (J.mol⁻¹), $\Delta_r G^0$ la variation d'enthalpie libre standard (J.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température (K), a_{NiO} l'activité chimique de NiO (égale à 1), a_{Ni} l'activité chimique de Ni (égale à 1) et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène.

A l'équilibre, la variation d'enthalpie libre est nulle, d'où l'équation IV.6 qui permet de calculer la pression partielle d'oxygène à l'équilibre (Eq. IV.7).

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln P_{O_2}^{eq\ 1/2} \quad \text{Equation IV. 6}$$

$$P_{O_2}^{eq} = \exp \left[\frac{2(\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0)}{RT} \right] \quad \text{Equation IV. 7}$$

La valeur de la pression partielle d'oxygène à l'équilibre obtenue ($P_{O_2}^{eq} = 3 \times 10^{-14}$ atm) permet le calcul du potentiel théorique à partir de l'équation de Nernst (Eq. IV.8) et de la pression partielle de référence correspondant au taux d'oxygène dans l'air ($P_{O_2}^{ref} = 0,21$ atm) :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{eq}}{P_{O_2}^{ref}} \quad \text{Equation IV. 8}$$

$$\Delta E = 0,68 \text{ V}$$

La valeur expérimentale d'environ 0,7 V est donc cohérente avec la valeur théorique calculée (0,68 V) pour une température de 800°C, ce qui confirme l'origine de ce palier (Fig. IV.26).

Le deuxième palier observé correspond à la stabilisation de la tension d'abandon de la cellule. Pour une température et des pressions partielles d'oxygène données, la valeur du potentiel est calculable à partir de l'équation de Nernst (Eq. IV.9) avec $P_{O_2(cathode)} = 0,21$ bar [Hammou 2011].

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(cathode)}}{P_{O_2(anode)}} \quad \text{Equation IV. 9}$$

On obtient $P_{O_2(anode)}$ à partir de la réaction de formation de l'eau (Eq. IV.1) dont la constante d'équilibre à la température T s'écrit (Eq. IV.10) :

$$K_T = \frac{P_{H_2O}(P^\circ)^{1/2}}{P_{H_2}(P_{O_2(anode)})^{1/2}} \quad \text{Equation IV. 10}$$

En posant $P^\circ = 1$ bar, l'équation IV.10 devient :

$$P_{O_2(anode)} = \frac{1}{K_T^2} \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2$$

En écrivant la relation entre la constante d'équilibre K_T et la variation d'enthalpie libre de la réaction de formation de l'eau, on obtient l'équation IV.11 :

$$\Delta_f G^0 = -RT \ln K_T = -RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}(P_{O_2(anode)})^{1/2}} \quad \text{Equation IV. 11}$$

D'où l'on tire l'équation IV.12 :

$$\ln P_{O_2(anode)} = 2 \frac{\Delta_f G^0}{RT} + 2 \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad \text{Equation IV. 12}$$

L'expression de la f.e.m. s'écrit finalement (Eq. IV.13 et 14) :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(cathode)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{\Delta_f G^0}{2F} \quad \text{Equation IV. 13}$$

soit

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(cathode)} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{\Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0}{2F} \quad \text{Equation IV. 14}$$

avec, à 800°C, $\Delta_f H^0$ l'enthalpie standard de formation de $H_2O_{(g)}$ égale à $-247,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_f S^0$ l'entropie standard de formation de $H_2O_{(g)}$ égale à $-55,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'application à 800°C (1073 K) donne un potentiel théorique est égal à 1,12 V. Le résultat expérimental est en accord avec ce potentiel théorique (Fig. IV.26). La mesure du potentiel d'abandon de la cellule et la comparaison avec la valeur calculée est un bon moyen de s'assurer de l'étanchéité du montage.

Après réduction, la cellule est polarisée de façon progressive jusqu'à 0,6 V, sous un flux de Ar / H_2 à l'anode, afin de générer un courant. Chaque point est relevé en régime stationnaire de la cellule comme le montre le suivi du potentiel lors de l'acquisition de la courbe de polarisation à 100 min présenté dans la figure IV.27.

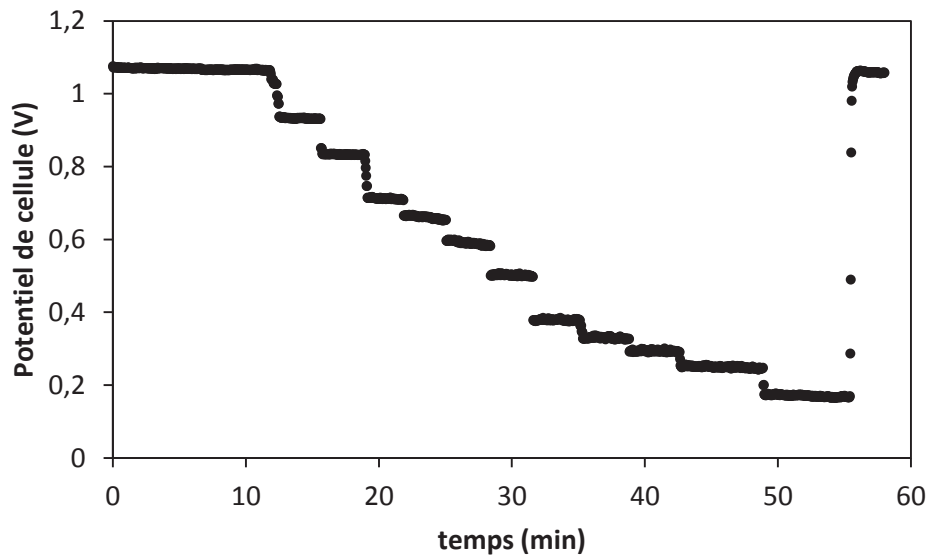


Figure IV.27. Suivi du potentiel de la cellule 1 lors de l'acquisition de la courbe de polarisation après 100 min de fonctionnement sous Ar / H_2 à 0,6 V et 800°C.

La figure IV.28 présente les courbes de polarisation et de puissance obtenues avant et après fonctionnement de la cellule 1. La densité de courant obtenue à $t = 0$ est de 600 mA.cm^{-2} à 0,4 V au maximum de la courbe de puissance. Après 100 min de fonctionnement à 0,6 V et 800°C, la densité de courant est divisée par deux, soit $i = 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 0,4 V.

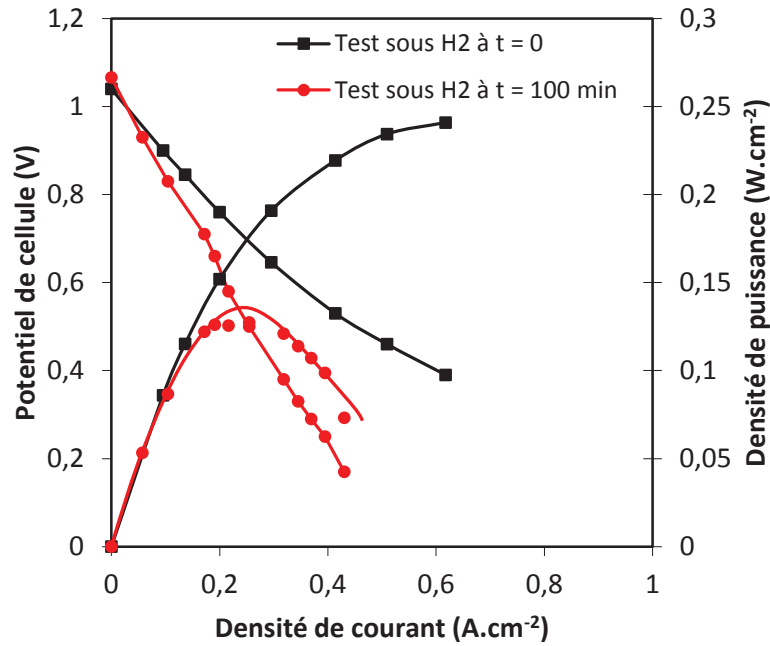


Figure IV.28. Courbes de polarisation et de puissance de la cellule 1 sous Ar / H₂ avant et après 100 min de fonctionnement à 0,6 V et 800°C.

Les résultats montrent une dégradation très rapide des performances après seulement 100 min de fonctionnement. Malgré cette observation, un test a été effectué sous CH₄. Le suivi de la densité de courant en fonction du temps est représenté dans la figure IV.29. Dans un premier temps, le démarrage est opéré sous Ar / H₂ (2 / 0,8 L.h⁻¹) à 800°C comme cela est expliqué dans la partie IV.1. Dès que la cellule est en état stationnaire, le flux d'hydrogène est remplacé par un flux de méthane (0,12 L.h⁻¹) en conservant l'argon comme gaz vecteur. Finalement, le débit de gaz vecteur est diminué progressivement de 4 à 1 L.h⁻¹. La dégradation est constante et intrinsèque. Les améliorations dues au débit d'argon sont superposées à cette dégradation.

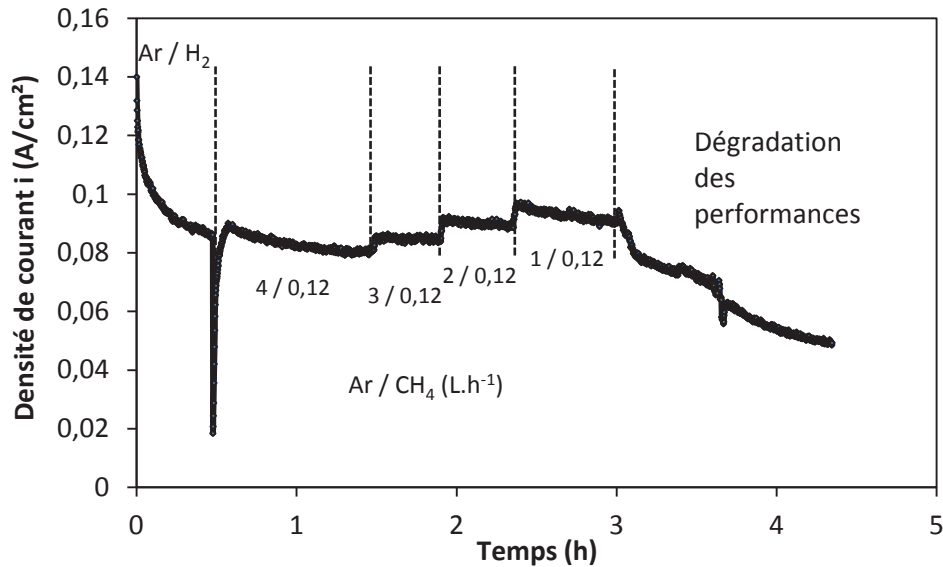


Figure IV.29. Evolution de la densité de courant de la cellule 1 en fonction du temps et de la proportion de gaz vecteur sous CH_4 à 800°C .

La cellule 1 a fonctionné pendant 4 h sous méthane dilué dans l'argon sans formation de carbone. En effet, le dépôt de carbone aurait entraîné une dégradation totale des performances [Vernoux 1998]. Plusieurs hypothèses peuvent alors être formulées : la dégradation peut être due à la délamination de la cathode, au décollement du collecteur cathodique, à la diffusion du collecteur anodique au sein de l'anode, à la diffusion du verre de scellement dans la cathode. Dans la partie suivante, certains éléments du montage et de la cellule (verre, cathode,...) ont été étudiés afin de déterminer l'origine de cette dégradation et de la corriger.

IV.2.3.b. Origine de la dégradation

(i) Effet des collecteurs sérigraphiés et du catalyseur

Pour identifier l'origine de la dégradation des performances, une cellule simplifiée (cellule 5 (Tab. IV.3)) a été montée et testée sous H_2 dans les mêmes conditions que la cellule 1. Cette cellule ne présente ni collecteur anodique, ni collecteur cathodique, ni couche de catalyseur.

La réduction est effectuée à 800°C en augmentant progressivement le débit d'hydrogène dans l'argon de $0,5$ à 2 L.h^{-1} . La figure IV.30 représente l'évolution de la tension d'abandon de la cellule 5 lors de la réduction de l'oxyde de nickel. Le comportement de la cellule 5 est identique à celui observé pour la cellule 1. Le palier de réduction à environ $0,7 \text{ V}$ met en évidence la reproductibilité des mesures.

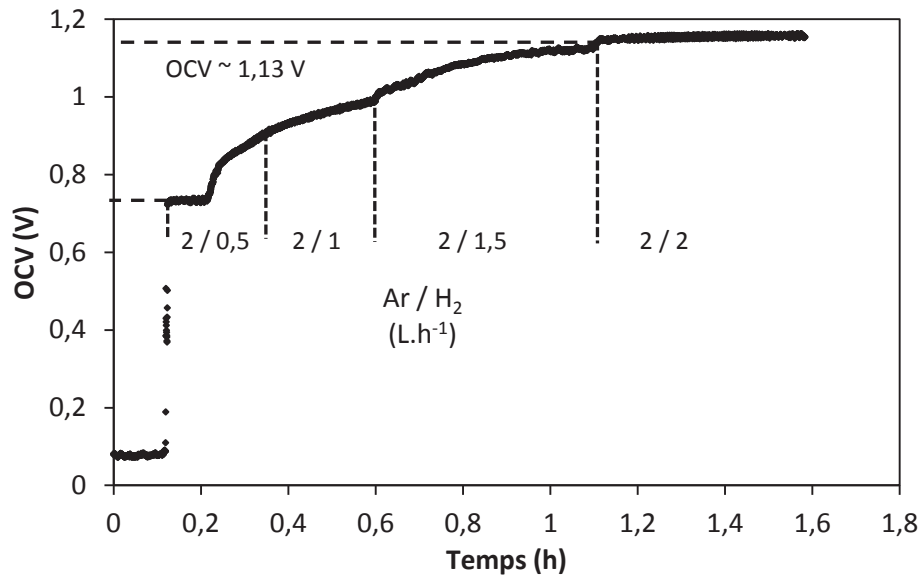


Figure IV.30. Evolution de l'OCV en fonction du temps de la cellule 5 lors de la réduction de NiO sous Ar / H₂ à 800°C.

La figure IV.31 présente les courbes de polarisation et de puissance sous Ar / H₂ (2 / 2 L.h⁻¹) à 800°C de la cellule 5. Le fonctionnement de la cellule à 0,5 V pendant 120 min entraîne une diminution de la densité de courant à 0,6 V de 0,32 à 0,17 A.cm⁻². La densité de courant est divisée par deux.

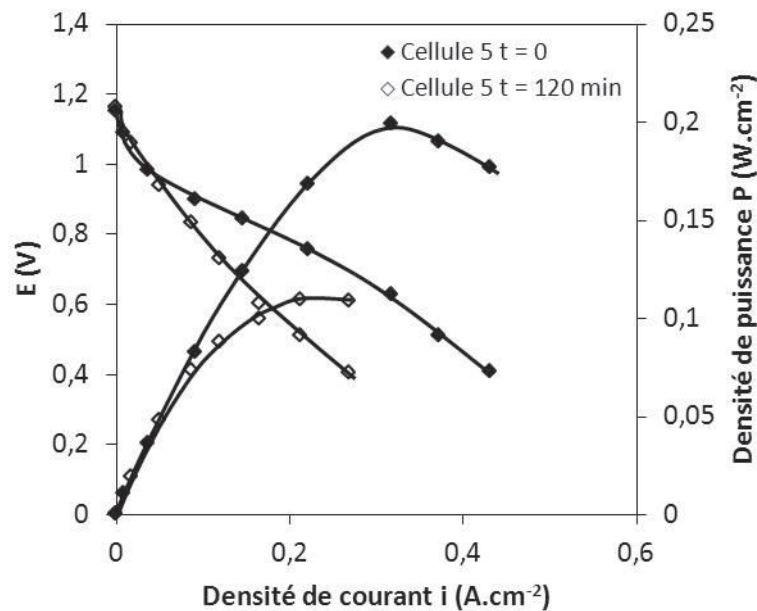


Figure IV.31. Courbes de polarisation et de puissance de la cellule 5 sous Ar / H₂ avant et après 120 min de fonctionnement à 0,5 V et 800°C.

Le même type de dégradation est observé après seulement 120 min de fonctionnement à 800°C sous une polarisation de 0,5 V. Ce résultat permet d'affirmer que l'origine de la dégradation n'a aucun lien avec les collecteurs anodique et cathodique, et la couche de catalyseur.

(ii) *Effet du verre de scellement*

La cellule 6 est identique à la cellule 5 mais elle est fixée sur la bague support à l'aide d'un verre de nature différente (Tab. IV.3). Le verre utilisé est le verre CM2 mis au point par le laboratoire CIRIMAT de Toulouse. Pour le scellement, le verre CM2 a été ajouté dans de plus faibles quantités que le verre Schott 8422.

Avec le verre CM2, le scellement se fait à 850°C pendant 2 h. La température est ensuite abaissée à la vitesse de 2 K.min⁻¹ jusqu'à 800°C. La tension d'abandon de la cellule atteint une valeur d'environ 1,1 V après augmentation progressive du débit d'hydrogène (de 0,5 à 2 L.h⁻¹) et réduction complète de NiO (Fig. IV.32). Le palier de réduction est également observable à environ 0,7 V indiquant un comportement reproductible.

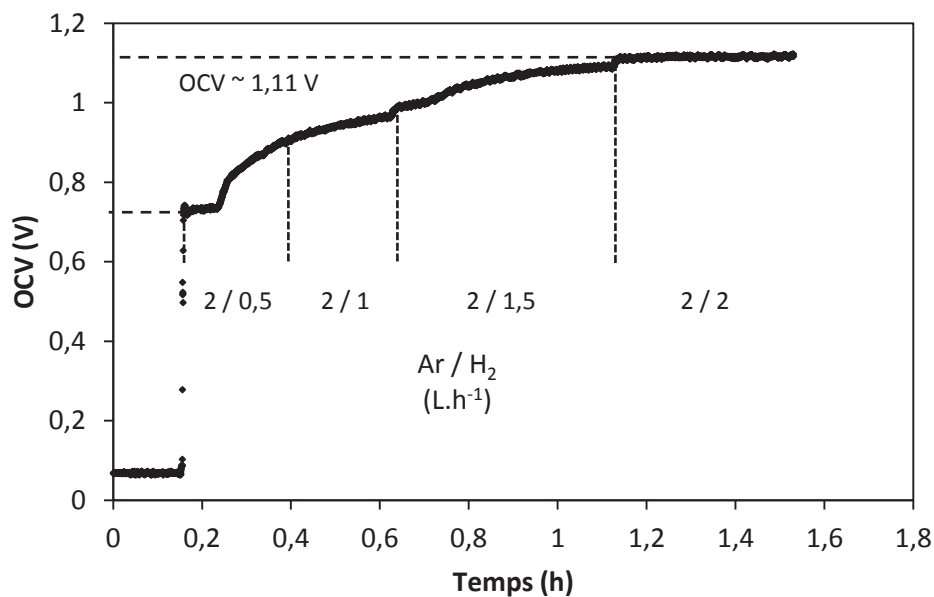


Figure IV.32. Evolution de l'OCV en fonction du temps de la cellule 6 lors de la réduction de NiO sous Ar / H₂ à 800°C.

La figure IV.33 présente les courbes de polarisation et de puissance sous Ar / H₂ (2 / 2 L.h⁻¹) à 800°C de la cellule 6.

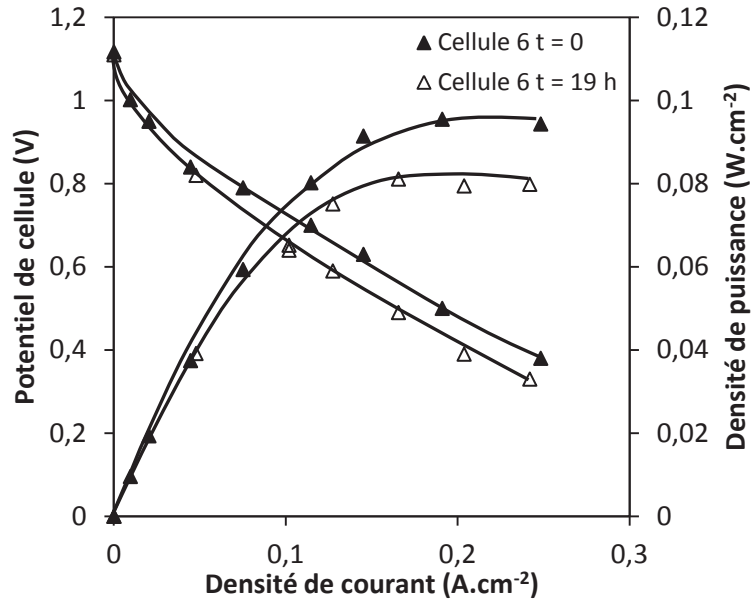


Figure IV.33. Courbes de polarisation et de puissance de la cellule 6 sous Ar / H₂ avant et après 19 h de fonctionnement à 0,5 V et 800°C.

Les performances sont moins élevées que celles obtenues avec la cellule 5. Cependant, la dégradation observée est nettement moins importante. La densité de courant à 0,6 V passe de 0,15 A.cm⁻² à 0,12 A.cm⁻² après un fonctionnement à 0,5 V pendant une durée de 19 h, soit une durée environ dix fois plus importante. Le verre pourrait être l'élément responsable de la dégradation des performances observée pour les cellules précédentes.

La composition du verre élaboré au CIRIMAT est très différente de celle du verre commercial Schott 8422. Dans le verre Schott, il existe des éléments, notamment Na₂O et K₂O, qui peuvent diffuser facilement du verre vers les éléments de la cellule compte tenu du faible diamètre de la cellule (19 mm). Il a été démontré que K₂O peut diffuser vers la cathode en présence de vapeur d'eau [Nonnet 2012]. La diffusion du verre serait donc une explication plausible de la diminution des performances des cellules. En effet, la présence de l'élément Na a été détectée par analyse EDX de part et d'autre de l'interface comme le montre la figure IV.34. Le verre diffuserait alors du joint de scellement, disposé au bord de la cellule, jusqu'à la cathode. En présence de ces éléments, la cathode est empoisonnée d'où la dégradation des performances de la cellule.

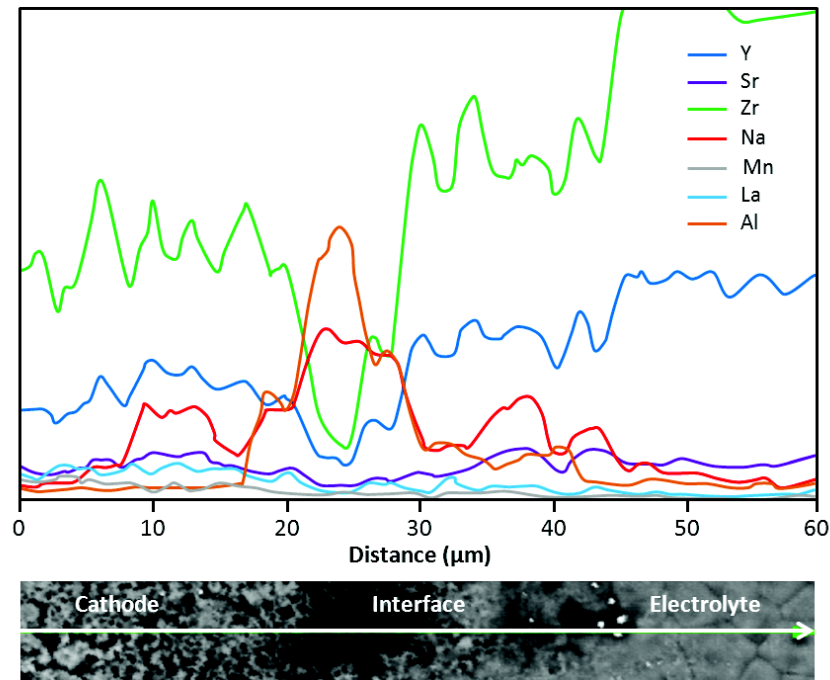


Figure IV.34. Profil de composition en surface, établi par MEB-FEG et analyse EDX, au niveau de l'interface cathode / électrolyte de la cellule 5.

Cette diffusion n'est pas observée dans le cas du verre CM2. En effet, il ne contient pas les éléments Na et K. Il existe une formation importante de cristaux, dès le scellement, qui dure jusqu'à 100 h après le scellement dans les conditions de fonctionnement de la cellule. Il est possible que les cristaux formés dans le verre CM2 soient responsables d'une meilleure tenue mécanique. Des études complémentaires permettront de confirmer de telles hypothèses. Finalement, il est à noter que, dans le cas d'une cellule de faible diamètre (de l'ordre de 20 mm), la quantité de verre utilisée pour le scellement doit être la plus faible possible pour éviter tout phénomène de diffusion et d'empoisonnement de la cathode.

IV.3. Influence de la nature du collecteur de courant anodique sur les performances de la cellule

Afin d'optimiser la cellule à tous les niveaux, et en particulier les collecteurs anodiques, les systèmes sérigraphiés ont été caractérisés et comparés avec des systèmes de collectage classique. Les tests électrochimiques effectués dans le banc de mesures permettront d'évaluer l'influence de la nature du métal utilisé pour collecter le courant à l'anode.

IV.3.1. Conditions expérimentales

Le système original de collectage anodique a été développé de façon à permettre le dépôt de la couche catalytique sur la totalité de la surface de l'anode. Comme il a été montré précédemment, le combustible hydrocarboné ne doit en aucun cas être en contact avec le cermet Ni-8YSZ. Le système doit donc permettre le collectage du courant à travers le catalyseur. Les cellules étudiées sont les suivantes : la cellule 1 (collecteur en Cu), la cellule 2 (collecteur en Au), la cellule 3 (collecteur en Pt) et la cellule 4 (sans collecteur) (Tab. IV.3).

IV.3.2. Caractérisation électrochimique et performances des cellules

La figure IV.35 présente l'évolution de la tension d'abandon des trois cellules lors de la réduction de l'oxyde de nickel à 800°C sous Ar / H₂. Les résultats montrent un comportement similaire aux cellules précédentes pour un processus identique. Le débit d'hydrogène est progressivement augmenté, de 0 à 2 L.h⁻¹, jusqu'à la réduction complète de NiO. Pour les quatre cellules, le palier de réduction NiO / Ni apparaît à environ 0,7 V, correspondant à une valeur proche de la valeur théorique calculée précédemment.

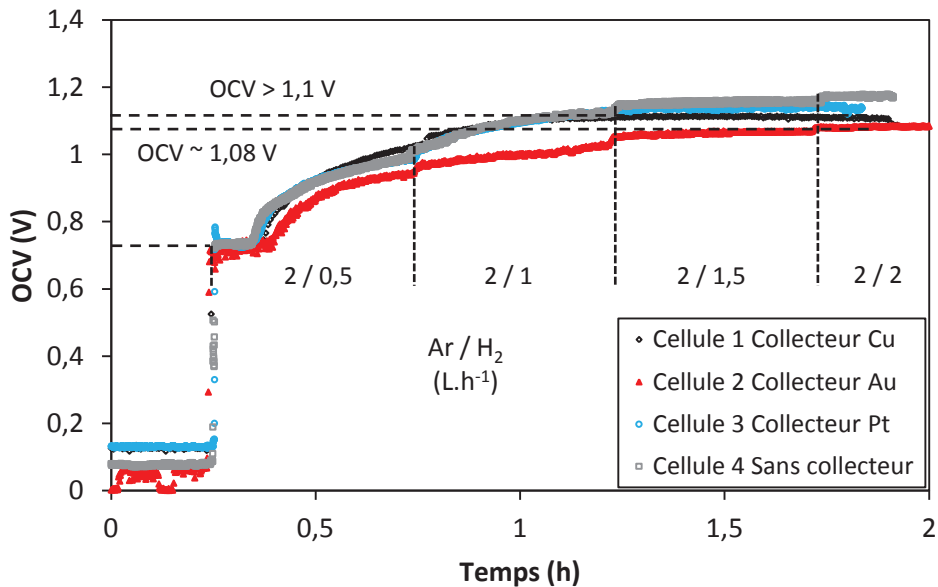


Figure IV.35. Evolution de l'OCV en fonction du temps des cellules 1, 2, 3 et 4 lors de la réduction de NiO sous Ar / H₂ à 800°C.

La tension d'abandon des cellules 1, 3 et 4 atteint une valeur supérieure à 1,1 V après 90 min sous flux d'hydrogène à 800°C. Cependant, cette valeur n'est pas atteinte dans le cas de la

cellule 2. En effet, l'OCV est de 1,08 V après réduction complète. Cette donnée indique clairement une modification de la pression partielle du gaz, soit au niveau de l'anode soit au niveau de la cathode, et donc d'une fuite entraînant une perte d'étanchéité. Malgré cela, l'OCV est stable et permet d'effectuer des tests électrochimiques sous H_2 .

Pour chaque cellule, la procédure appliquée est rigoureusement identique afin de comparer les résultats obtenus. Les points des courbes de polarisation sont relevés en régime stationnaire. Les courbes de polarisation et de puissance sont présentées dans la figure IV.36.

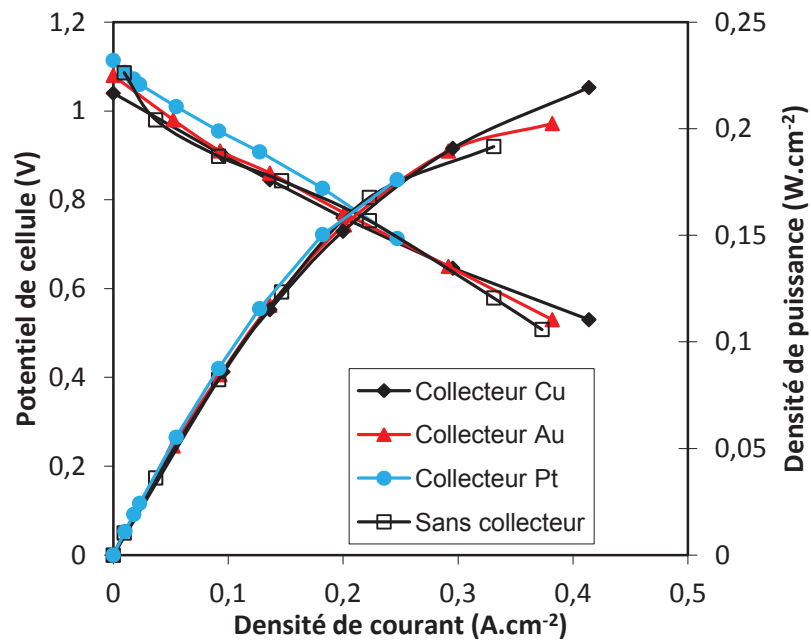


Figure IV.36. Courbes de polarisation et de puissance des cellules 1, 2, 3 et 4 sous Ar / H_2 avant le fonctionnement à $800^{\circ}C$.

Les performances sont relevées jusqu'à un potentiel de cellule d'au moins 0,6 V correspondant au potentiel standard de fonctionnement des cellules de SOFC. Les performances obtenues à la densité de courant correspondant au maximum de la densité de puissance sont parfaitement similaires. Ces résultats montrent que la nature du collecteur de courant ne modifie pas la densité de courant. Elle n'a aucune influence sur les performances de la cellule de SOFC. Ce système de collectage permet donc de réduire le coût du dispositif par l'utilisation de métaux non-nobles comme le cuivre.

IV.4. Durabilité de la cellule sous méthane pur

IV.4.1. Conditions expérimentales

La cellule 3 présente un collecteur anodique sérigraphié en Pt (Tab. IV.3) et fera l'objet d'un test de longue durée sous méthane pur et sec. Son adaptation sur la bague support a été réalisée en tenant compte des dégradations qui peuvent intervenir dans le cas où le verre de scellement est utilisé en trop grande quantité. Le joint de scellement est élaboré avec une quantité minimum de verre CM₂ *a priori* plus adapté à ce genre d'opération.

Afin de se placer dans des conditions non favorables au dépôt de carbone, l'objectif est d'oxyder un tiers des molécules de H₂ formées par vaporeformage d'une molécule de CH₄ (Eq. IV.15).



Un taux d'utilisation d'au moins 33 % va permettre d'oxyder un tiers des molécules H₂ formées et d'éviter la formation de carbone. L'optimisation du taux d'utilisation a été réalisée sous H₂ à 800°C. Le débit de méthane nécessaire pour alimenter la cellule sous un taux d'utilisation optimal est donc égal au débit d'hydrogène divisé par trois.

IV.4.2. Caractérisation électrochimique et performances de la cellule

La figure IV.37 présente les courbes de polarisation et de puissance de la cellule 3 obtenues à 800°C et pour un débit d'hydrogène non optimisé. Le flux de combustible a un débit de 2 L.h⁻¹ dans l'argon pour un débit total de 4 L.h⁻¹. L'analyse de la figure IV.37 indique clairement que la cellule ne se dégrade pas après un fonctionnement sous polarisation à 0,5 V pendant 120 min, contrairement aux cellules précédentes. La densité de courant au maximum de la courbe de puissance est de 0,29 A.cm⁻² à 0,6 V. Cette cellule est donc adaptée pour un test de longue durée sous méthane pur et sec à 800°C.

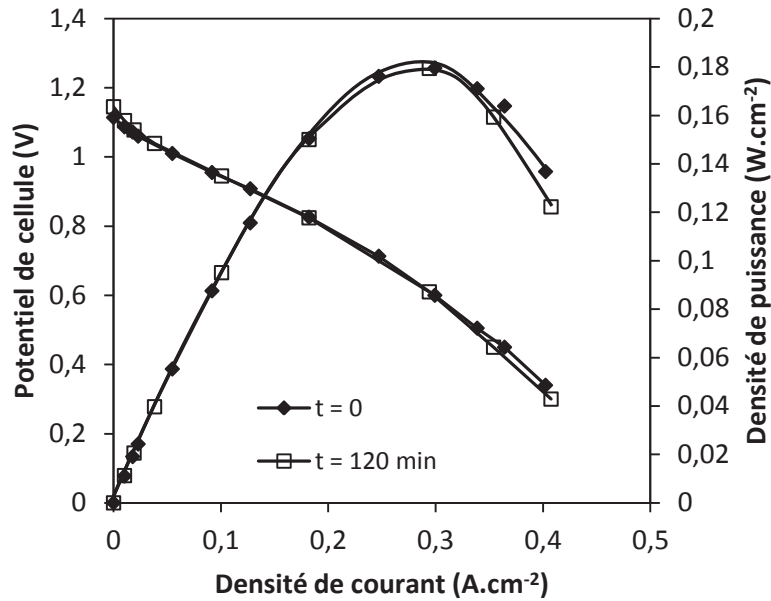


Figure IV.37. Courbes de polarisation et de puissance de la cellule 3 sous Ar / H₂ (2 / 2 L.h⁻¹ (taux d'utilisation non optimisé)) avant et après 120 min de fonctionnement à 0,5 V à 800°C.

Au départ, les conditions optimales de fonctionnement de la cellule ont été déterminées sous hydrogène à 0,6 V et 800°C. L'optimisation du taux d'utilisation du combustible U_f est présentée dans la figure IV.38. Le taux d'utilisation est calculé pour trois proportions d'hydrogène dans l'argon : 30, 60 et 90 % et pour un débit total constant. La densité de courant est relevée en fonction du temps pour chaque proportion et chaque débit : 1, 0,5 et 0,25 L.h⁻¹.

Pour un débit total de 1 L.h⁻¹ (Fig IV.38a), et une proportion d'hydrogène de 30 %, la densité de courant est d'environ 0,23 A.cm⁻² après 1 h de stabilisation et le taux d'utilisation U_f est de 27 %. Lorsque la proportion d'hydrogène est augmentée à 60 %, la densité de courant augmente jusqu'à 0,26 A.cm⁻² et le taux d'utilisation diminue jusqu'à 15 %. Finalement, lorsque la proportion d'hydrogène est triplée (90 %), la densité de courant se stabilise à 0,25 A.cm⁻² et le taux d'utilisation chute à 10 %.

Pour un débit total de 0,5 L.h⁻¹ (Fig. IV.38b), l'augmentation de la proportion d'hydrogène dans l'argon de 30 à 90 % s'accompagne d'une augmentation de la densité de courant après 1 h de stabilisation, jusqu'à une valeur maximale d'environ 0,22 A.cm⁻², et d'une diminution du taux d'utilisation, jusqu'à une valeur minimale de 17 %. Le même comportement est observé pour un débit total de 0,25 L.h⁻¹(Fig. IV.38c).

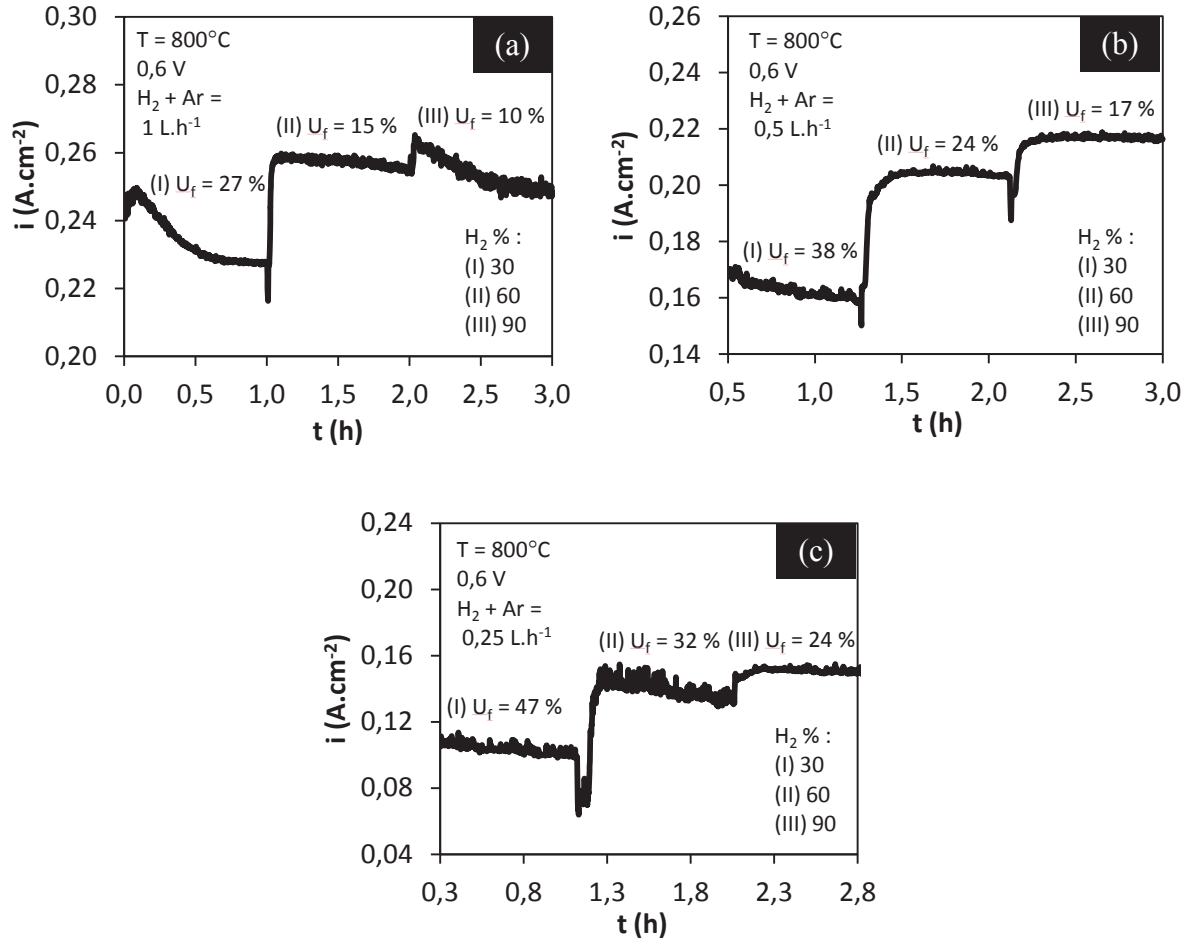


Figure IV.38. Optimisation du taux d'utilisation du combustible pour différentes concentrations en H₂ à 800°C et pour un débit total de (a) 1, (b) 0,5 et (c) 0,25 L.h⁻¹.

Les résultats obtenus et présentés dans la figure IV.39 ont permis de déterminer l'évolution de la densité de courant (Fig. IV.39a) et du taux d'utilisation du combustible (Fig. IV.39b) en fonction de la proportion d'hydrogène dans l'argon, pour un débit total de 1, 0,5 et 0,25 L.h⁻¹. Comme cela est expliqué précédemment, un taux d'utilisation minimum de 33 % est nécessaire pour éviter la formation de carbone sous méthane. L'objectif est atteint d'une part pour un débit total de 0,25 L.h⁻¹ et une proportion d'hydrogène de 30 % ($U_f = 47\%$), et d'autre part pour un débit total de 0,5 L.h⁻¹ et une proportion d'hydrogène de 30 % ($U_f = 38\%$) (Fig. IV.39b). Un débit total de 0,25 L.h⁻¹ étant trop faible, les conditions optimales de fonctionnement de la cellule ont été fixées pour une proportion de 30 % d'hydrogène et pour un débit total de 0,5 L.h⁻¹, donc pour un débit de 0,15 L.h⁻¹ d'hydrogène et de 0,35 L.h⁻¹ d'argon (carré rouge Fig. IV.39b). La densité de courant obtenue dans ces conditions est de 0,16 A.cm⁻² (Fig. IV.39a).

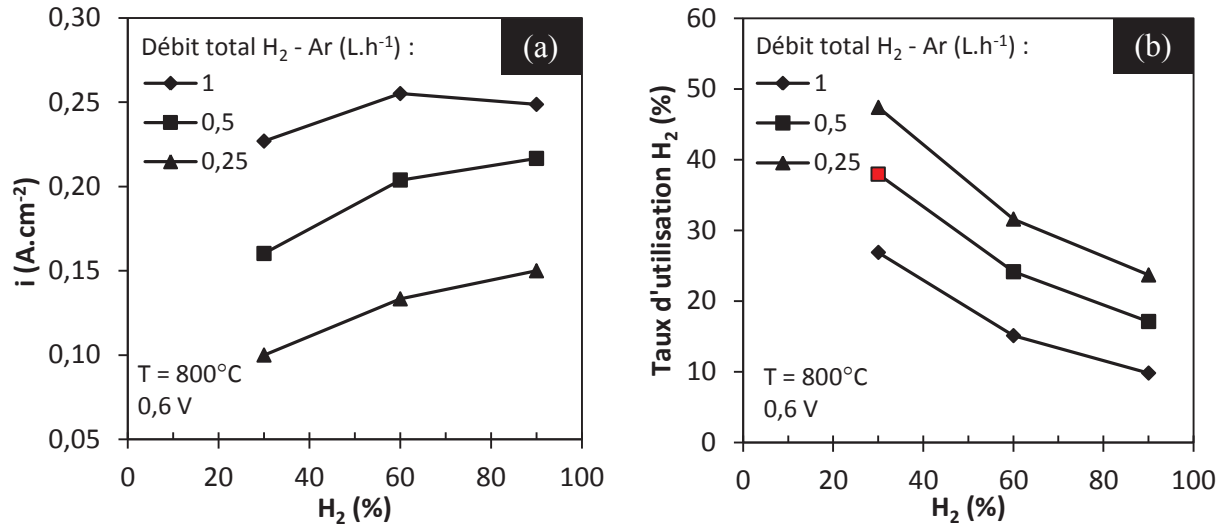


Figure IV.39. Evolution de (a) la densité de courant et (b) du taux d'utilisation en fonction de la proportion d'hydrogène à 800°C.

Le débit optimal de méthane a été calculé afin de conserver le nombre théorique d'électrons apportés à l'anode, soient 2 électrons pour H_2 et 6 électrons pour CH_4 (si l'on considère que le CO formé n'est pas oxydé). Le débit total est maintenu à 0,5 L.h⁻¹ et le débit d'hydrogène est divisé par trois, soit 0,05 L.h⁻¹.

Un test potentiostatique (0,6 V) à 800°C a été initié sous H_2 (cf. partie IV.1) dans les conditions optimisées (Ar / H_2 0,35 / 0,15 L.h⁻¹) avec un débit d'air de 3 L.h⁻¹ à la cathode (Fig. IV.40). La cellule a fonctionné pendant 30 min dans ces conditions, libérant ainsi la vapeur d'eau nécessaire au vaporeformage du méthane.

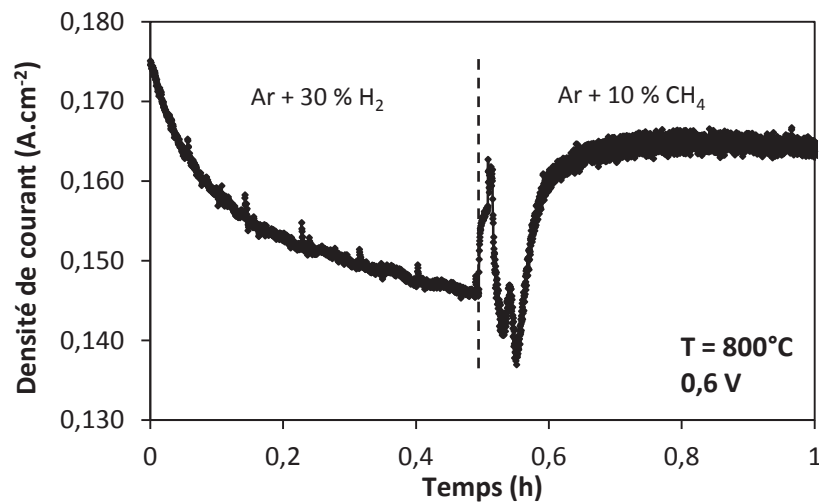


Figure IV.40. Initiation du fonctionnement de longue durée sous H_2 à 800°C.

Le flux d'hydrogène a ensuite été remplacé par un flux de méthane sans additif. La cellule a fonctionné sous 10 % de CH_4 , pendant 25 h. Puis, le débit de gaz vecteur a été diminué de 0,45 à 0,2 L.h^{-1} afin d'alimenter la cellule avec 20 % de CH_4 . Enfin, le gaz vecteur a été supprimé à partir de 53 h de fonctionnement. Le test (Fig. IV.41) montre la stabilité de fonctionnement de la cellule sous méthane pur et sec à 800°C pendant 1750 h pour une densité de courant moyenne d'environ 0,17 A.cm^{-2} . Ce résultat indique clairement que la couche de catalyseur de Ir-CGO assure sa fonction et convertit le CH_4 en H_2 et CO évitant ainsi la formation de carbone.

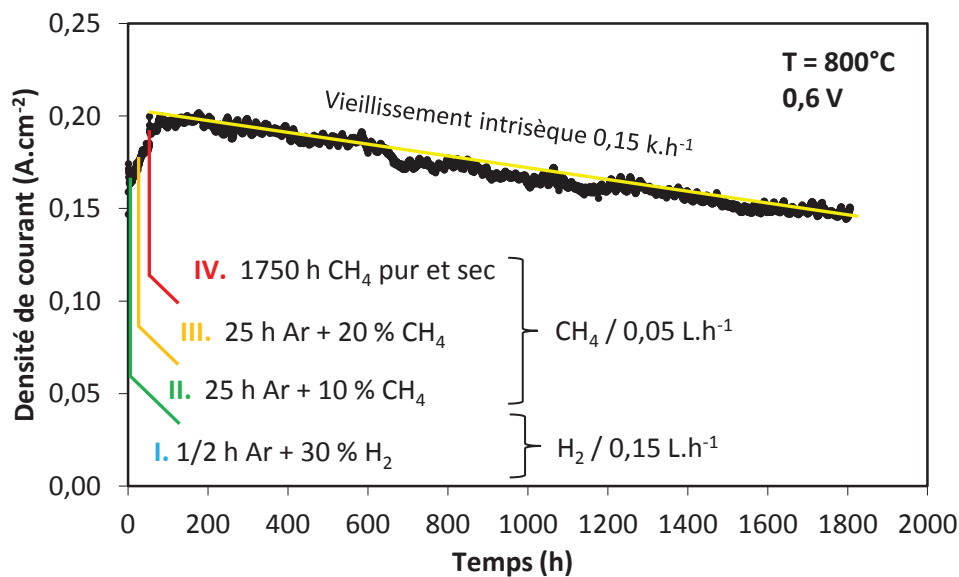


Figure IV.41. Etude potentiostatique à 0,6 V et 800°C de la cellule 3 initiée sous H_2 pendant 30 min, sous méthane dilué dans l'argon pendant 50 h puis sous méthane pur et sec pendant 1750 h.

Malgré la stabilité de fonctionnement, la cellule présente une diminution régulière des performances sans doute liée à son vieillissement intrinsèque. Cette perte est évaluée à environ 15 % par 1000 h.

IV.4.3. Analyses *post-mortem*

Après démontage, les dégradations majeures observées ne sont pas dues au fonctionnement de longue durée mais aux contraintes mécaniques engendrées par le refroidissement, de 800 à 20°C, intervenant après le test. Des analyses *post-mortem* ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG afin de trouver l'origine et la localisation des dégradations responsables du vieillissement. La micrographie présentée dans la figure IV.42a montre la bonne tenue mécanique des éléments de la cellule. En revanche, le catalyseur et le collecteur

cathodique ont été délaminés en grande partie lors du démontage des diffuseurs de gaz. Les analyses n'ont pas révélé de formation de carbone au niveau du catalyseur (Fig. IV.42b).

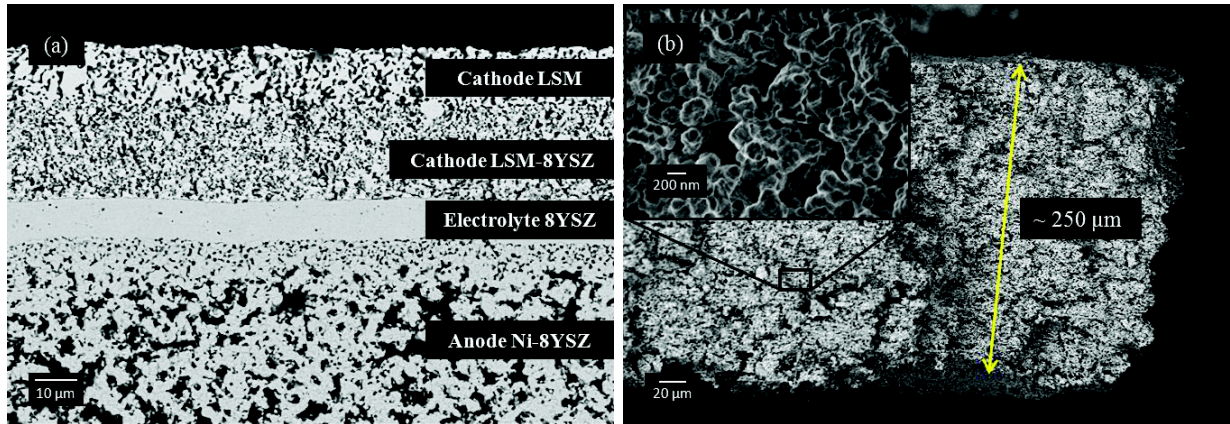


Figure IV.42. Micrographies MEB en coupe (a) de la cellule 3 et (b) de la couche de catalyseur délaminée après 1750 h de fonctionnement sous méthane pur et sec.

La figure IV.43 présente la caractérisation microstructurale de chacun des interfaces de la cellule après 1750 h de fonctionnement sous méthane pur et sec. Les observations mettent en évidence une connexion intacte entre chacune des couches.

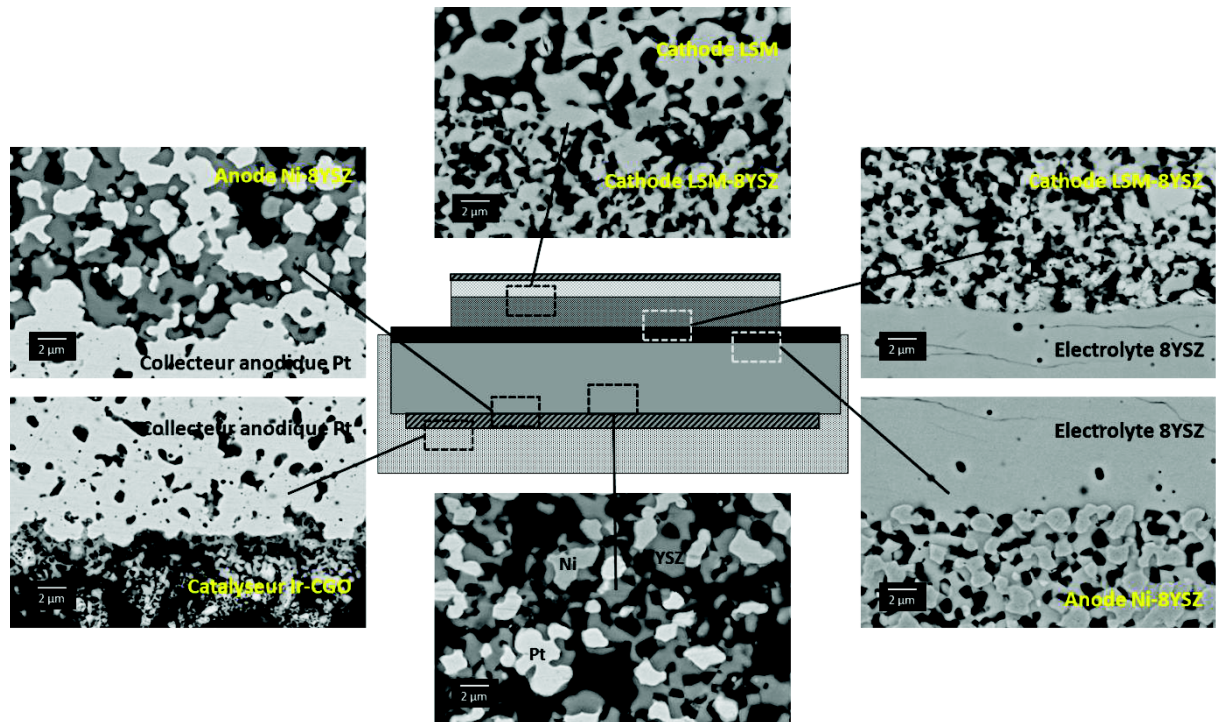


Figure IV.43. Micrographies MEB en coupe des interfaces de la cellule 3 après 1750 h de fonctionnement sous méthane pur et sec.

Les phases sont restées intimement liées, notamment le platine du collecteur anodique, présent dans le réseau poreux de l'anode, en contact avec les particules de Ni et de YSZ. Les fissures longitudinales observées au niveau de l'électrolyte sont probablement dues aux contraintes mécaniques entraînées par le refroidissement post-fonctionnement. Les observations n'ont révélé aucun phénomène de diffusion ou de réactivité pouvant être responsable de la dégradation des performances de la cellule. La dégradation semble provenir du vieillissement intrinsèque de l'un des composants. Cependant, à ce stade des observations, il convient de rester prudent quant aux hypothèses qu'il est possible d'émettre. L'une d'entre elles peut être formulée à partir des micrographies, présentées dans la figure IV.44, mettant en évidence une fracture intergranulaire de l'électrolyte (Fig. IV.44a) ainsi que de la nanoporosité (Fig. IV.44b). Ces détériorations réduisent la connectivité entre les grains et peuvent entraîner une augmentation de la chute ohmique de l'électrolyte. Cela dégrade ses propriétés de conduction et donc les performances de la cellule [Tietz 2012].

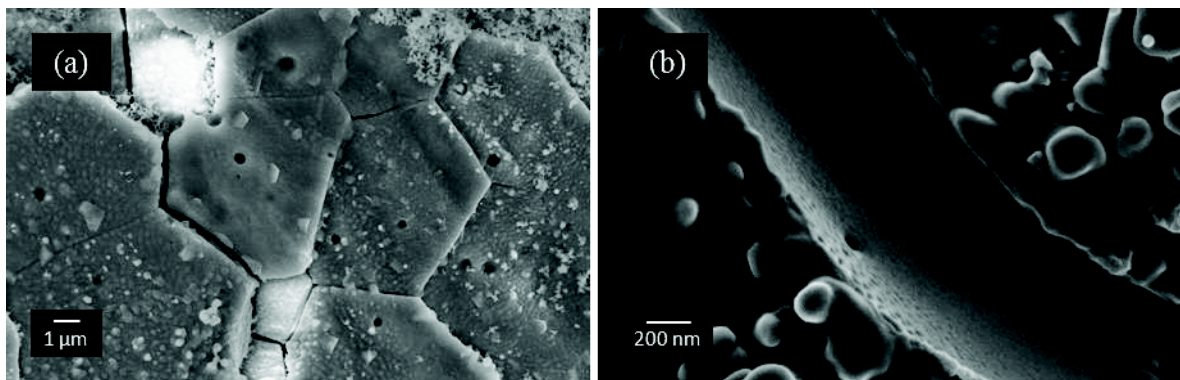


Figure IV.44. Micrographies MEB en surface (a) d'une fissure de l'électrolyte (b) révélant de la nanoporosité après 1750 h de fonctionnement sous méthane pur et sec.

Conclusion

Les différents éléments de la cellule de SOFC ont été optimisés séparément. Chaque constituant et chaque interface ont fait l'objet d'études expérimentales afin d'assurer le bon fonctionnement et les performances élevées de la cellule. La séquence d'élaboration, établie par le consortium MAC-SOFC, a permis la mise au point d'une cellule à anode support optimisée présentant une architecture innovante. L'adaptation de la cellule élémentaire, de petit diamètre, dans le banc de mesures n'est pas une tâche aisée et a engendré des problèmes se répercutant sur les performances de la cellule. En effet, le verre utilisé pour le scellement prévenant des fuites entre les compartiments anodique et cathodique a tendance à diffuser dans la cathode. Le problème a été résolu en utilisant un verre de composition différente et en plus faible quantité. Finalement, l'élaboration de la cellule et son adaptation au banc de mesures ont été effectuées avec succès et ont permis la réalisation d'études expérimentales.

L'étude expérimentale du collectage anodique a montré que la nature du métal utilisé pour collecter le courant au niveau de l'anode n'influe pas significativement sur les performances de la cellule. Des densités de courants voisines ont été mesurées pour trois cellules similaires présentant des collecteurs anodiques sérigraphiés de nature différente : cuivre, or et platine, ainsi que pour une cellule présentant un système de collectage classique. Cette étude confirme que l'utilisation de métaux non nobles est parfaitement envisageable pour le collectage du courant d'une cellule de SOFC.

Le fonctionnement stable de la cellule sous méthane à 800°C prouve le bon fonctionnement de la membrane anodique catalytique constituée de la couche de catalyseur Ir-CGO utilisée pour le vaporeformage du combustible hydrocarboné après une initiation sous H₂. Le test potentiostatique de 1750 h a montré qu'une cellule de SOFC de configuration anode support peut fonctionner en reformage interne progressif sous méthane pur, sans apport extérieur d'eau, de façon stable et durable pendant plusieurs centaines d'heures. Ces résultats valident le concept associant le RIP et le DEC. Cependant, les performances ne sont pas celles attendues en partie en raison de l'optimisation du taux d'utilisation. D'autres études seront nécessaires pour développer cet aspect et atteindre une densité de puissance minimum de 0,5 W.cm⁻².

Les analyses *post-mortem* ont révélé des dégradations pouvant être la cause de la perte de performances s'élevant à 15 % par 1000 h. L'électrolyte présente des fissures entraînant une perte de connexion entre les grains potentiellement responsable d'une augmentation de la

chute ohmique. De plus, la nanoporosité observ e au niveau des fissures pourrait elle aussi conduire à un effet de blocage intergranulaire et augmenter la résistance de l'électrolyte. Les interfaces entre les composants sont quant à elles rest es intactes. D'autres observations seront r alis es afin d'approfondir cette étude.

Références bibliographiques

- Akikusa J., Adachi K., Hoshino K., Ishihara T., Takita Y., *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (11), (2001), A1275–A1278.
- Basu R. N., Blass G., Buchkremer H. P., Stöver D., Tietz F., Wessel E., Vinke I. C., *Journal of the European Ceramic Society*, 25, (2005), 463–471.
- Baurens P., Journée d'étude Mines Paris,
http://www-cep.ensmp.fr/francais/themes/tgl/Actes/Presentation_Mines.pdf, (2009).
- Haanappel V. A. C., Mertens J., Rutenbeck D., Tropartz C., Herzhof W., Sebold D., Tietz F., *Journal of Power Sources*, 141, (2005), 216–226.
- Hammou A., Georges S., *Electrochimie des Solides*, EDP Sciences, (2011), 250-251.
- Hart N. T., Brandon N. P., Day M. J., Shemilt J. E., *Journal of Materials Science*, 36, (2001), 1077–1085.
- Hart N. T., Brandon N. P., Day M. J., Lapena-Rey N., *Journal of Power Sources*, 106, (2002), 42–50.
- Jørgensen M. J., Primdahl S., Mogensen M., *Electrochimica Acta*, 44, (1999), 4195–4201.
- Jørgensen M. J., Primdahl S., Bagger C., Mogensen M., *Solid State Ionics*, 139, (2001), 1–11.
- Juhl M., Primdahl S., Manon C., Mogensen M., *Journal of Power Sources*, 61, (1996), 173–181.
- Klein J. M., Bultel Y., Georges S., Pons M., *Chemical Engineering Science*, 62, (2007), 1636-1649.
- Klein J. M., Bultel Y., Georges S., Pons M., *Electrochemical Society Transactions*, 7 (1), (2007a), 1419.
- Klein J.-M., Hénault M., Bultel Y., Gélin P., Georges S., *Electrochemical and Solid State Letters*, 11(8), (2008), B144-B147.
- Klein J.-M., Georges S., Bultel Y., *Journal of the Electrochemical Society*, 155(4), (2008a), B333-B339.

Klein J.-M., Hénault M., Roux C., Bultel Y., Georges S., *Journal of Power Sources*, 193, (2009), 331-337.

Klein J.-M., Georges S., Bultel Y., *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, (2010), 943-954.

Lee Y. K., Kim J. Y., Lee Y. K., Kim I., Moon H. S., Park J. W., Jacobson C. P., Visco S. J., *Journal of Power Sources*, 115, (2003), 219-228.

Murray E. P., Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 110, (1998), 235-243.

Murray E. P., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 143, (2001), 265-273.

Nonnet H., Khedim H., Mear F., *Journal of the Australian Ceramic Society*, 48 (2), (2012), 205-210.

Ostergard M. J. L., Clausen C., Bagger C., Mogensen M., *Electrochimica Acta*, 40, (1995), 1971-1981.

Park S., Vohs J. M., Gorte R. J., *Nature*, 404, (2000), 265-267.

Tietz F., Sebold D., Brisse A., Schefold J., *Journal of Power Sources*, 223, (2013), 129-135.

Tsai T., Barnett S. A., *Solid State Ionics*, 93, (1997), 207-217.

Van Herle J., McEvoy A. J., Ravindranathan Thampi K., *Electrochimica Acta*, 41 (1996), 1447-1454.

Vernoux P., Guindet J., Kleitz M., *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (10), (1998), 3487.

Zhan Z., Barnett S. A., *Science*, 308, (2005), 844-847.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été la mise au point d'une cellule de SOFC, de configuration anode support, fonctionnant sous méthane pur et sec de façon durable et stable. Pour atteindre cet objectif ambitieux, il est crucial de développer des électrolytes minces et des microstructures et architectures innovantes pour atteindre de fortes densités de courant à 800°C tout en évitant le dépôt de carbone du côté anodique. Dans cette optique, deux études ont été réalisées en parallèle :

- La préparation par ESD et l'étude expérimentale complète d'un film mince d'électrolyte de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium,
- La mise au point d'une cellule élémentaire de SOFC à architecture innovante, de l'élaboration et optimisation de ses composants jusqu'aux tests électrochimiques sous méthane pur.

La première étude a permis l'obtention de films minces et denses d'électrolyte de zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium sur le composite poreux NiO-8YSZ. La technique utilisée pour le dépôt est l'atomisation électrostatique ou ESD. Ce procédé offre la possibilité d'élaborer des couches minces céramiques d'une épaisseur allant d'une dizaine de nanomètres à plusieurs dizaines de microns et de microstructures variées à partir de solutions de précurseurs ou de suspensions. La première partie de cette étude a consisté à ajuster les paramètres techniques et physico-chimiques : la température du substrat (solution : 350°C, suspension : 100°C), le débit de solution (solution : 0,4 mL.h⁻¹, suspension : 2 mL.h⁻¹), la distance de travail (solution : 47 mm, suspension : 30 mm), le temps de dépôt (solution : 120 min, suspension : 30 min) et la formulation de la solution (solution : 0,05 mol.L⁻¹ BC:EtOH 67:33, suspension : 20 g.L⁻¹ AA:EtOH 50:50), afin d'obtenir la microstructure dense requise pour les membranes électrolytiques. La caractérisation systématique des films minces par MEB a permis d'affiner l'ajustement des paramètres et l'optimisation de la morphologie des dépôts.

Les couches d'épaisseur submicronique (500 nm), obtenues à partir de solutions de précurseurs, présentent une microstructure dense, mais également des fissures de l'ordre du micron après un recuit à 800°C sous air pendant 2 h ($d_g \sim 12$ nm). L'état de surface irrégulier du substrat poreux est en partie responsable de ces défauts. En dépit d'un polissage permettant

de réduire cette rugosité surfacique, le caractère submicronique des couches déposées à partir de solutions de précurseurs est limitant. Certains défauts du substrat sont de taille plus importante que l'épaisseur de la couche, ce qui dégrade son étanchéité. De plus, le phénomène d'attraction préférentielle entraîne la formation d'agglomérats présentant une expansion thermique différente du reste de la couche. Les fissures issues de cette incompatibilité thermomécanique provoquent une perte d'étanchéité de la membrane.

Les films, d'épaisseur plus importante (supérieure au micron), obtenus à partir de suspensions à base d'une poudre 8YSZ Tosoh, sont denses et non-fissurés après un frittage à 1400°C sous air pendant 2 h ($d_g \sim 2,6 \mu\text{m}$). La quantité de matière déposée est plus importante (suspension 20 g.L⁻¹, solution de précurseurs 0,05 mol.L⁻¹) et permet de combler les imperfections du substrat poreux. En dépit de la rugosité du substrat, l'atomisation électrostatique offre l'avantage de pouvoir élaborer des films minces très adhérents, et donc de minimiser les blocages électriques éventuels au niveau de l'interface anode / électrolyte.

Les propriétés électriques des films minces élaborés par ESD ont été déterminées par des mesures d'impédance complexe réalisées à travers le plan en configuration 2 électrodes en utilisant l'anode Ni-8YSZ comme électrode. La méthode conventionnelle consistant à pulvériser une électrode de platine à la surface de l'électrolyte n'a pas permis la caractérisation électrique des échantillons. En effet, un simple test électrique a permis de constater un court-circuit entre les deux électrodes. Ce résultat renseigne sur le caractère non étanche des membranes recuites pendant 2 h sous air. Une méthode d'étalonnage de micro-électrode a donc été mise au point au laboratoire afin de caractériser les films minces présentant une étanchéité insuffisante. Cette méthode est basée sur l'étalonnage de la surface électriquement active d'une micro-électrode de platine massif à partir d'un échantillon de référence de conductivité connue.

La caractérisation électrique des films minces a consisté à comparer de façon systématique les propriétés électriques obtenues à celles d'un échantillon massif de référence de même nature. Les mesures réalisées sous air ont montré que le film de 500 nm possède une conductivité près de 300 fois plus faible que celle de l'échantillon massif de référence. Elles ont révélé un effet de blocage intergranulaire mis en évidence par les fréquences de relaxation. Les films d'épaisseur submicronique, élaborés à partir de solutions de précurseurs, ne sont donc pas adaptés à une application en cellule complète, faute d'étanchéité et de bonnes propriétés électriques. En revanche, l'ESD est une technique adaptée pour l'élaboration de films minces,

denses et uniformes d'électrolyte 8YSZ à partir de suspensions, pour des applications de type SOFC. Les mesures d'impédance ont montré que les propriétés électriques du film dense de 4 μm sont similaires à celles de l'échantillon massif de référence avec une conductivité de $2,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C.

Cet électrolyte, élaboré par ESD à partir d'une suspension, a donc été sélectionné pour être intégré dans une cellule de SOFC. Une étude sur le frittage a cependant été nécessaire à l'optimisation de la microstructure permettant d'obtenir un film mince, dense et étanche. Un frittage à 1400°C sous air pendant au moins 10 h a été nécessaire à une bonne étanchéité du film qui a testée par le centre de recherche de Jülich. Des mesures d'impédance ont montré que le frittage de longue durée ne dégrade pas de façon significative les propriétés électriques de l'électrolyte. Un film 8YSZ de 5 μm , fritté à 1400°C sous air pendant 12 h ($d_g \sim 4,5 \mu\text{m}$), a donc été intégré dans une cellule de SOFC constituée d'une anode Ni-8YSZ fournie par le centre de recherche de Jülich, et d'une cathode composite LSM-8YSZ et d'un collecteur de courant LSM élaborés au laboratoire par spray 3D.

Les performances électrochimiques de la cellule de SOFC ont été évaluées, dans un banc de mesures, sous H_2 à 800°C. La densité de courant au maximum de la courbe de puissance déduite de la courbe de polarisation réalisée à $t = 0$ est d'environ $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ à 0,4 V. Malgré une dégradation des performances sous polarisation, estimée à $0,1 \text{ \%.h}^{-1}$, mise en évidence par un test potentiostatique à 0,6 V pendant 120 h, les résultats sont prometteurs et confirment la bonne intégration du film mince élaboré par ESD au sein de la cellule.

A partir de ces travaux, les perspectives envisageables sont l'amélioration de l'état de surface de l'anode poreuse afin de permettre l'élaboration par ESD de couches submicroniques denses à partir de solutions de précurseurs. Par ailleurs, des études de rhéologie s'avèrent nécessaires pour maîtriser la stabilité des suspensions et ainsi pouvoir garantir une bonne reproductibilité des dépôts. En ce qui concerne la cellule complète, l'optimisation de la cathode élaborée par spray 3D permettrait d'obtenir de meilleures performances électrochimiques. La diminution de l'épaisseur de la couche de collecteur à 15 μm et l'augmentation de celle de la couche composite à 35 μm devrait entraîner une nette amélioration. L'utilisation du verre de scellement en plus faible quantité pourrait également être bénéfique. Finalement, des analyses microstructurales *post-mortem* permettraient d'avoir plus d'informations quant à l'origine de la dégradation des performances électrochimiques.

La deuxième partie a été consacrée à la mise au point d'une cellule de SOFC intégrant une membrane anodique catalytique et à son fonctionnement sous méthane pur et sec. La stratégie adoptée a consisté à utiliser les matériaux de SOFC les plus aboutis : le composite LSM-8YSZ pour la cathode, la zircone stabilisée à 8 %mol. d'oxyde d'yttrium pour l'électrolyte et le cermet Ni-8YSZ pour l'anode, et à développer une architecture originale. L'architecture innovante est basée sur le concept associant le reformage interne progressif (RIP) et le découplage électro-catalytique (DEC). Le RIP est très avantageux car il permet de simplifier le dispositif et d'obtenir de meilleures performances électrochimiques du fait de la faible quantité d'eau nécessaire pour l'amorçage du fonctionnement. De plus, il atténue les gradients thermiques au sein de la cellule et limite ainsi les contraintes mécaniques. Cependant, les problèmes liés au dépôt de carbone sont accrus du fait que le cermet Ni-8YSZ est un bon catalyseur des réactions de Boudouard et de craquage à haute température. Le DEC a permis de s'affranchir de ce problème. En effet, le catalyseur Ir-CGO synthétisé par l'IRCE Lyon et déposé sur le cermet Ni-8YSZ a assuré de façon efficace le vaporeformage du méthane alors que le cermet présente de bonnes propriétés pour l'oxydation électrochimique du combustible. Dans ce cadre, le développement d'une cellule de SOFC selon une séquence d'élaboration, établie par le consortium MAC-SOFC, a permis la réalisation de tests de fonctionnement de longue durée sous méthane pur et sec. Chaque composant a fait l'objet d'études expérimentales afin d'assurer son bon fonctionnement au sein de la cellule. Les caractérisations microstructurale et électrique ont été décisives dans l'optimisation des éléments. L'adaptation de la cellule élémentaire, de faible diamètre, dans le banc de mesures a engendré des problèmes se répercutant sur les performances de la cellule. Le verre de scellement Schott 8422, utilisé en trop grande quantité pour le montage des premières cellules, semble avoir diffusé dans la cathode entraînant la dégradation instantanée des performances électrochimiques. L'utilisation d'un verre de composition différente en plus petite quantité a permis d'éviter cette complication. Les tests électrochimiques ont pu être réalisés dans de bonnes conditions.

Une étude expérimentale du collectage anodique a montré que la nature du métal utilisé pour collecter le courant au niveau de l'anode n'influe pas significativement sur les performances de la cellule. Des résultats similaires, en matière de performances électrochimiques et en comparaison avec un collectage classique, ont été obtenus avec les collecteurs sérigraphiés en or, en platine et en cuivre sous H_2 à 800°C. L'utilisation de métaux non nobles, comme le

cuivre, est donc parfaitement envisageable pour le collectage de courant anodique dans les SOFCs.

Le fonctionnement stable de la cellule sous méthane pur et sec à 800°C a validé le concept associant le RIP et le DEC. Le fonctionnement de cette cellule a tout d'abord été initié à 800°C sous H₂ avec un taux d'utilisation optimisé. La cellule a ensuite fonctionné sous CH₄ pur, sans gaz vecteur et sans apport extérieur d'eau, pendant 1750 h sans dépôt de carbone. La vapeur d'eau libérée par le vaporeformage initié sous H₂ agit comme agent de reformage de l'hydrocarbure au sein de la couche de catalyseur. Cela prouve le bon fonctionnement de la membrane anodique catalytique. Malgré une densité de courant relevée inférieure à 0,5 A.cm⁻² et une dégradation progressive des performances de 15 % par 1000 h, correspondant à un vieillissement de la cellule, les résultats obtenus sont très prometteurs. Finalement, ces résultats montrent qu'une cellule de SOFC de configuration anode support peut fonctionner de façon stable et durable dans des conditions extrêmement contraignantes. Les analyses *post-mortem* n'ont pas révélé de formation de carbone ni de dégradations interfaciales majeures. Les objectifs de fonctionnement et de durabilité de la cellule de SOFC du programme MAC-SOFC ont été globalement atteints ; seules les performances sont à améliorer.

Une étude plus approfondie des mécanismes réactionnels électrochimiques et électriques ainsi que la caractérisation microstructurale *post-mortem* des éléments de la cellule permettraient d'expliquer le vieillissement intrinsèque de la cellule et d'envisager une démarche d'optimisation des composants et des conditions expérimentales menant à des performances électrochimiques de l'ordre de 1 A.cm⁻² à 800°C.

Mise au point d'une cellule de SOFC haute performance alimentée en méthane pur sans dépôt de carbone

Résumé : La mise au point d'une cellule de SOFC haute performance de configuration anode support pour un fonctionnement sous méthane pur nécessite l'élaboration d'un film mince d'électrolyte et le développement d'une architecture innovante permettant le reformage d'hydrocarbures. La première partie du travail a consisté en l'élaboration de films minces d'électrolyte de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium par atomisation électrostatique sur un substrat composite poreux NiO-8YSZ. Cette technique originale a permis l'obtention de films minces, denses et étanches à partir d'une suspension, présentant des propriétés électriques comparables à celles d'un échantillon massif de même composition. La seconde partie du travail a porté sur la mise au point d'une cellule de SOFC optimisée dont l'architecture innovante intégrant une membrane anodique catalytique est basée sur le concept associant le reformage interne progressif et le découplage électro-catalytique. Une séquence d'élaboration établie spécifiquement conditionne l'assemblage des éléments optimisés de la cellule. L'adaptation de la cellule dans un banc de mesures a permis la réalisation de tests électrochimiques sous hydrogène et méthane à haute température. Le fonctionnement stable du dispositif pendant plus de 1000 h sous méthane pur avec un taux d'utilisation optimisé, sans apport extérieur d'eau et sans dépôt de carbone a validé le concept étudié.

Mots clés : Pile à combustible à oxyde solide, Electrolyte mince, Atomisation électrostatique, Méthane, Reformage interne progressif, Découplage électro-catalytique.

Design of high performance SOFC fueled by pure methane without carbon deposition

Abstract: The design of a high performance anode supported SOFC operating under pure methane requires the elaboration of a thin film of electrolyte and the development of an original architecture adapted to the reforming of hydrocarbons. The first part of this work was dedicated to the elaboration of yttria stabilized zirconia thin films of electrolyte by ESD onto a NiO-8YSZ porous substrate. This original technique has allowed the fabrication of thin, dense and gas-tight films starting from a suspension, with good electrical properties comparable to that of a bulk sample of the same nature. The second part of this work concerned the design of an optimized SOFC cell with an original architecture integrating an anodic catalytic membrane based on a concept gathering the gradual internal reforming and the electro-catalytic dissociation. The assembly of the optimized components is conditioned by an elaboration sequence specifically established. The adjustment of the cell in a test bench led to the achievement of electrochemical tests in hydrogen and methane at 800°C. The stable operating of the cell fueled by pure and dry methane with optimized faradaic efficiency for more than 1000 h without carbon deposition proved the viability of the studied concept.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Thin electrolyte, Electrostatic spray deposition, Methane, Gradual internal reforming, Electro-catalytic dissociation.